

Agradecimentos

Gostava da agradecer às minhas orientadoras, Professora Doutora Maria Lucelinda Ferreira Alcântara da Cunha e Professora Doutora Maria Margarida Rolim Augusto Lima (Departamento de Ciência dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa), que com o seu contributo me ajudaram a progredir e chegar a esta ultima etapa de uma longa viagem cheia de trabalho.

Queria também agradecer ao engenheiro João Caneijo (Departamento de Ciência dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa), pela colaboração dada na realização dos ensaios DRX.

Agradeço também aos colaboradores das oficinas do CEMOP, pela ajuda prestada na manutenção e reparação dos equipamentos.

Á minha família sem a qual teria sido impossível concretizar este projecto, por isso quero também agradecer à minha mãe, minha irmã, não me esquecendo dos meus colegas e amigos que me ajudaram muito nestes últimos anos, sobretudo neste último. Para último fica o agradecimento à pessoa que mais me ajudou nestes últimos tempos, a minha namorada Patrícia.

Muito obrigado a todos.

Sumário

Especial atenção tem vindo a ser dada à crescente quantidade de resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE) mundialmente produzida e consumida. Entre os REEE, as placas de circuitos electrónicos (PCE) são consideradas os componentes mais interessantes a nível económico, devido ao seu teor em metais. Portanto, o presente trabalho aborda a reciclagem de PCE por aplicação de técnicas de tratamento mecânico, designadamente amostragem, cominuição, classificação granulométrica, concentração por flutuação e fusão. Enquartação e divisor de Jones foram as técnicas de amostragem aplicadas para a obtenção de amostras representativas, que serão utilizados nas diferentes operações. Um moinho de martelos com diferentes crivos foi sucessivamente utilizado para obter três produtos de cominuição (calibres inferiores a 4 mm, 1,7 mm e 0,5 mm, respectivamente).

O conhecimento da distribuição granulométrica de cada produto de cominuição foi atingido por crivagem. Para estudar a possibilidade de concentração por flutuação natural em célula foi realizado um plano factorial 2^3 para cada produto de cominuição, tendo como factores de controlo, a massa de PCE cominuídas, o tempo de condicionamento e tempo de flutuação.

Os resultados da classificação granulométrica mostram que os valores médios das malhas de moagem a 80% dos produtos de cominuição são, respectivamente, 2,088mm, 0,979mm e 0,207mm com razões de fragmentação de 2,5, 2,35 e 8.

A caracterização por difracção de raios X (DRX) em produtos cominuídos e de flutuação permitiu identificar as diferentes espécies e avaliar qualitativamente a concentração, revelando que o Cu e Fe se concentram preferencialmente no afundado. A análise química elementar dos elementos seleccionados para controlo das operações de concentração e fusão foi realizada por fluorescência de raios-X em dispersão por comprimentos de onda (FRX-DCO), com o programa de análise IQ⁺.

Um modelo matemático adequado foi obtido para a flutuação natural em célula do Br com a granulometria inferior 1,7mm. Com este calibre ainda foram efectuados ensaios de flutuação com vista o apuramento e optimização dos resultados, bem como de separação magnética com separador Frantz e barra magnética.

Este trabalho produziu dados importantes para a realização de futuras melhorias na reciclagem mecânica, utilizando as técnicas de concentração por flutuação e separação magnética.

Abstract

Special attention has been dedicated to the world increasing production and consumption of waste of electric and electronic equipments (WEEE). Among the WEEE, the electronic circuit boards (ECB) are considered the most interesting components on economical level, due to its metal content. So, this work deals with the ECB recycling procedure based on the mechanical techniques of sampling, comminution, size classification, concentration and smelting. Quartering and Jones riffles dividing were the sampling techniques applied to achieve representative samples, to be used in the different operations. An hammer mill provided of different aperture sieves was successively used to obtain three final comminution products (sizes of minus 4mm, 1,7mm and 0,5mm, respectively). The knowledge of the size distribution of each comminution product was achieved by sieve size classification. Sieve size classification results show that, the medium 80% passing sizes of the comminution products are 2,088mm, 0,979mm and 0,207mm, respectively, with comminution ratios of 2,5, 2,35 and 8. Three 2³ factorial design of experiments were performed to study the possibility of concentration by natural cell flotation, one for each comminution product and taking as factors, the mass of comminuted ECB, the time of conditioning and the flotation time. Characterization by X-ray diffraction (XRD) on comminuted and flotation products allowed to identify the different species and quantitatively evaluate the concentration step, which results show that Cu and Fe are preferably concentrated in the sink fraction. The quantitative elemental chemical analysis of the selected elements to control the concentration and smelting operations were achieved by the wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer (WDXRF) technique and the IQ⁺ analysis program.

An adequate mathematical model was obtained to Br natural cell flotation for size of minus 1,7mm. This size product was also used on cleaner and optimization flotation testing, and on magnetic separation with Frantz and bar magnetic separators.

Important data was yielded in this work for completion of future improvements in the mechanical recycling techniques of concentration by flotation and magnetic separation.

Simbologias e Notações

<u>Abreviatura</u>	<u>Designação</u>
%	Porcentagem
% Wt	Porcentagem em Peso
θ	Ângulo de difracção
λ	Comprimento de onda
$\bar{\Phi}_{80}$	Calibre médio a 80%
S^2	Variância do erro fundamental (em valor relativo)
μm	Micrómetro
A	Massa para elemento no afundado; Massa para elemento no afundado 3/7
a	Análise Química % para afundado; Teor previsível na espécie mineralógica de valor
A	Ampere
$a_{3/7}$	% elementar para afundado 3/7
ABS	Acrilomitrilo-butadieni-estireno
AES	Espectrometria de emissão atómica
AF	Afundado
Ag	Prata
Al	Alumínio
Al_2O_3	Alumina
AMB3E	Associação Portuguesa de Gestão de Resíduos de Equipamentos Eléctricos e Electrónicos
ANREEE	Associação Nacional de Registo de Equipamentos Eléctricos Electrónicos
Apur.	Apuramento
As	Arsénio
Au	Ouro
Be	Berílio
Bi	Bismuto
Br	Bromo
C	Parâmetro de composição mineralógica
Cd	Cádmio
CE	Comunidade Europeia
CFC's	Clorofluorcarbonetos

cm	Centímetros
Co	Cobalto
COEF	coeficiente
Cond.	Condicionamento
Cr	Crómio
CRT	Tubo de Raios Catódicos
Cu	Cobre
CuO	Óxido de cobre
d	Distância entre camadas atómicas; Calibre das partículas mas grosseiras do lote; Tamanho de partícula
DRX	Difracção de raio-X
d_{α}	Calibre médio das partículas da classe granulométrica α :
EEE	Equipamentos eléctricos e electrónicos
ERP	Associação Gestora de Gestora de Resíduos de Equipamentos Eléctricos e Electrónicos
eV	electrão volt
f	Parâmetro de forma das partículas, partículas sub-esféricas (normais) Analise Quimica % para flutuado
F	Estatístico de <i>Fisher – Snedecor</i> ; Flutuado; Massa de flutuado com afundado
Fe	Ferro
FRX	Fluorescência de raios-X
FRX-DCO	Fluorescência de raios-X com dispersão por comprimento de onda
FRX-DE	Fluorescência de raios-X com dispersão por energia
g	Parâmetro de distribuição granulométrica, Grama
G	Gauss
g.l.	Graus de liberdade
Ge	Germânio
h	Hora
Hg	Mercúrio
k	Efeitos principais
K	Graus Kelvin
kg	Kilograma
kV	Kilovolt
kW	Kilowatts

K α	Riscas características de um espectro de Raios-X
l	Parâmetro de individualização
Li	Lítio
m	Análise Química % para magnético; Número de ensaios
M	Massa para elemento no magnético; Massa da amostra (em gramas),
M ₃	Massa total do ensaio 3
m _{3/7}	Análise Química %
M ₇	Massa total do ensaio 7
ma	Miliamperes
Mg	Magnésio
min	Minutos
ml	Mililitro
mm	Milímetros
Mn	Manganésio
M _p	Massa da polpa
Mpa	Megapascal
M _s	Massa do sólido
MS	Variância
MS _B	Variância de cada factor
MS _w	Variância do erro
MS _w	Variância o erro
m _{α}	Fracção estimada da classe granulométrica α
n	Ordem de difracção; n= 1,2,3,...
NH ₂	Amina
Ni	Níquel
nm	Análise Química % para não magnético
NM	Massa para elemento no não magnético
ONG	Organização Não Governamental
p	Probabilidade, número de parâmetros estimados
Pb	Chumbo
PBB	Bifenil polibromado
PBDE	Éter de difenil polibromado
PC	Policarbonato
PCB	Bifenil Policlorado, <i>Printed circuit board</i>

PCE	Placas de Circuitos Electrónicos
PCI	Placas de circuitos impressos
Pd	Paládio
$\text{Pd}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$	Hexaóxido de amónia paládio
PE/HD	Polietileno alta densidade
PE/LD	Polietileno baixa densidade
PET	Polietileno tereftalato
PFE	Planos factoriais de experiencias
PFF	Planeamento Factorial Fraccionado
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PROB	Probabilidade
PS	Poliestireno
PUR	Poliuretano
PVC	Cloreto de Polivinilo
R^2	Coefficiente de correlação múltipla
R^2	Coefficiente de correlação múltipla
R_{80}	Razão de fragmentação a 80%
R_a	Razão de fragmentação aparente
REEE	Resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos
rpm	Rotações por minuto
S	Desvio padrão
S^2	Variância
Sb	Antimónio
Si(Li)	Silicato de lítio
SiO_2	Sílica
Sn	Estanho
S_p	Percentagem de sólidos
SS	Soma dos quadrados
SSR	Soma do Quadrados do Modelo
SS_T	Soma dos quadrados Total
SST	Soma total dos Quadrados
SSw	Soma dos quadrados <i>Within</i>
SSx	Soma dos quadrados <i>Between</i>

t	<i>Estatístico de Student</i> , toneladas
T	Temperatura
t _{cal}	Probabilidade calculada
ton	Toneladas
TQ	Tal–Qual
Tv	Televisores
UE	União Europeia
UE27	União Europeia a 27
V	Volume
WDXRF	<i>Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence</i>
WEEE	<i>Waste Electrical and Electronic Equipment Directive</i>
W _{SL}	Trabalho de adesão entre sólido ar
Wt	Percentagem em peso
X _i	Variáveis de controlo
X _k	Variáveis independentes
Zn	Zinco
α	Nível de significância
B _k	Coefficientes de regressão
γ _c	Tensão superficial crítica
γ _{LG}	Energia de superfície entre líquido ar
γ _{SG}	Energia de superfície entre sólido ar
γ _{SL}	Energia de superfície entre sólido líquido
ε	Erro
η	Rendimento
μ	Valor médio
ρ	Densidade média das partículas do lote (em g/cm ³);
ρ _g	Densidade da ganga (espécie mineralógica se valor);
ρ _m	Densidade da espécie mineralógica de valor;
v	Massa específica
Φ	Calibre
Φ ₈₀	Calibre a 80%; Malha de moagem através de qual passa 80% do material

Índice de Matérias

Agradecimentos	I
Sumário.....	II
Abstract.....	III
Simbologias e Notações	IV
1. Introdução.....	1
1.1. Legislação.....	3
1.1.1. Legislação Comunitária.....	3
1.1.2. Legislação Portuguesa.....	5
1.2. Produção Nacional de REEE.....	7
1.3. Custos e Opções para Aplicação das Directivas Comunitárias.....	8
2. Estado da Arte	11
3. Operações Técnicas e Metodologias	19
3.1. Operações de Reciclagem Mecânica.....	19
3.1.1. Cominuição	19
3.1.2. Amostragem	19
3.1.3. Classificação Granulométrica.....	23
3.1.4. Flutuação	25
3.1.5. Separação Magnética.....	28
3.2. Técnicas de Caracterização	29
3.2.1. Difracção de Raios-X	29
3.2.2. Fluorescência de Raios X.....	32
3.3. Metodologias de Interpretação de Resultados.....	34
3.3.1. Planeamento Experimental.....	34
3.3.1.1. Plano Factorial de Experiências.....	35
3.3.1.2. Modelo Matemático.....	36
4. Aspectos Processuais.....	38
5. Tratamento e Análise dos Resultados	46
5.1. Estudo do Produto de Cominuição de Calibre < 10 mm.....	46
5.1.1. Caracterização Granulométrica do Produto de Cominuição <10mm.....	46
5.1.2. Amostragem do Produto de Cominuição <10mm.....	47
5.2. Caracterização dos Produtos de Cominuição de Calibres < 4, <1,7, <0,5mm	49

5.2.1.	Caracterização por Difrakção de Raios X dos Produtos de Calibres <4, <1,7, <0,5mm	49
5.2.2.	Caracterização Química por FRX dos Produtos de Calibres <4, <1,7, <0,5mm	50
5.3.	Estudo do Produto de Cominuição de Calibre < 4 mm.....	52
5.3.1.	Caracterização Granulométrica do Produto de Cominuição <4mm.....	52
5.3.2.	Amostragem do Produto de Cominuição <4mm.....	53
5.3.3.	Concentração por Crivagem do Produto <4mm.....	54
5.3.4.	Concentração por Flutuação Natural do Produto <4mm.....	55
5.3.4.1.	Plano Factorial de Experiências do Produto <4mm.....	55
5.3.4.2.	Caracterização por Difrakção de Raios X de Produtos de Flutuação – Calibre <4mm	60
5.4.	Estudo do Produto de Cominuição de Calibre < 1,7 mm.....	62
5.4.1.	Caracterização Granulométrica do Produto de Cominuição <1,7mm.....	62
5.4.2.	Amostragem do Produto de Cominuição <1,7mm.....	63
5.4.3.	Concentração por Crivagem do Produto de Cominuição <1,7mm	64
5.4.4.	Concentração por Flutuação Natural do Produto <1,7mm.....	65
5.4.4.1.	Plano Factorial de Experiências do Produto <1,7mm.....	65
5.4.4.2.	Caracterização por Difrakção de Raios X de Produtos de Flutuação – Calibre <1,7mm	71
5.4.5.	Concentração por Separação Magnética do Produto <1,7mm	72
5.4.5.1.	Concentração por Separador Magnético Frantz do Produto <1,7mm.....	72
5.4.5.2.	Concentração por Separação com Barra Magnética do Produto <1,7mm	75
5.5.	Estudo do Produto de Cominuição de Calibre < 0.5 mm.....	77
5.5.1.	Caracterização Granulométrica	77
5.5.2.	Amostragem do Produto de Cominuição <0,5mm.....	78
5.5.3.	Concentração por Crivagem do Produto <0,5mm.....	79
5.5.4.	Concentração por Flutuação Natural do Produto <0,5mm.....	80
5.5.4.1.	Plano Factorial de Experiências do Produto <0,5mm.....	80
5.5.4.2.	Caracterização por Difrakção de Raios X de Produtos de Flutuação – Calibre <0,5mm	83
6.	Conclusões.....	85
7.	Bibliografia.....	88
7.1.	Legislação.....	93

Índice de Figuras

Figura 1.1– Ciclo de vida dos REEE (seminário REEE 2007 – (Neto, 2007)).	2
Figura 1.2 – Composição REEE (Peso - %).(adaptado in (Eionet-European Topic Centre on Sustainable Consumption and Production, 2008).	3
Figura 3.1 – Diagrama de redução da amostra/linha de segurança da amostragem : a) diagrama de amostragem seguro; b) diagrama de amostragem inseguro (Cunha, 1990).	21
Figura 3.2 – Princípios de flutuação numa célula de flutuação mecânica. (Wills, et al., 2006)	26
Figura 3.3 – Ângulo de contacto Θ entre uma bolha e uma partícula num meio aquoso (McKetta, 1993).	27
Figura 3.4 – Difracção de um raios-X por um cristal (Padilha, 1997).	30
Figura 3.5 – Métodos de difracção de raios X: a) Cristal rotativo; b) Método de pós; c) Método de <i>Laue</i> (Dias, 1998/1999).	30
Figura 3.6 – Representação gráfica de um difractómetro de raios-X com círculo goniométrico vertical: a) Geometria de difractómetro; X – projecção do foco da ampola de raios X; S – amostra; R – fenda de recepção; r – raio do goniómetro; r' – raio do círculo de focagem para o ângulo de <i>Bragg</i> Θ ; b) Esquema do sistema definidor do feixe; F – linha focal da ampola RX; P e RP – fendas de <i>Soller</i> verticais para limitar a divergência no plano horizontal; D – fenda de divergência; S – amostra; A – eixo de rotação; R – fenda de recepção; SS – fenda de convergência; $FA = AR$ (Cunha, 1990)	32
Figura 4.1– Desmantelamento das PCE utilizada; a) processadores parafusos e ventoinhas, b) materiais poliméricos e cabos, c) suportes.	38
Figura 4.2– Cominuição com guilhotina; a) guilhotina, b) PCE com 2x2cm.	38
Figura 4.3– Diagrama de tratamento das PCE	39
Figura 4.4 –Moinho de martelos RETSCH.	40
Figura 4.5 – Amostragem por enquarteração: a) Homogeneização; b) Enquarteração; c) Remoção de dois extremos da enquarteração.	40
Figura 4.6 – Agitador de peneiros RETSCH.	41
Figura 4.7 – Ensaios de Flutuação; a) Célula de flutuação; b) Material a flutuar; c) Produto flutuado.	42
Figura 4.8 – Equipamento de separação magnética: a) Aparelhagem de controlo; b) Separador magnético <i>Frantz® Magnetic Barrier</i> .	44
Figura 4.9 – Análise de DRX.	45
Figura 4.10 – Equipamento de FRX: a) Zona de colocação dos porta-amostras; b) Pormenor de um porta-amostras colocado para análise.	45
Figura 5.1- Histograma da classificação granulométrica das PCE fragmentadas – calibre < 10mm	46
Figura 5.2 - Percentagem cumulativa inferior do produto de cominuição de calibre <10 mm.	47
Figura 5.3 - Espectro de DRX das amostras de TQ de calibres <4mm, <1,7mm e <0,5mm: B) Estanho(Sn); C) Cobre (Cu); D) Oxido de Cobre (CuO); P) Chumbo (Pb); S) Alumina (Al ₂ O ₃); F) Ferro (Fe).	49

Figura 5.4 - Histograma da classificação granulométrica das PCE fragmentadas – calibre < 4mm.....	52
Figura 5.5 – Percentagem cumulativa inferior do produto de cominuição de calibre <4 mm.	53
Figura 5.6 – Percentagem cumulativa inferior do produto de concentração <4mm elemento químico	55
Figura 5.7- Efeito dos factores significativos do modelo linear simplificado do PFE para produtos <4mm.....	57
Figura 5.8 – Espectro de DRX para o TQ, 10AF e 10F de calibre <4mm: B) Estanho (Sn); C) Cobre (Cu); D) Oxido de Cobre (CuO); P) Chumbo (Pb); S) Alumina (Al ₂ O ₃); F) Ferro (Fe).	60
Figura 5.9 - Histograma da classificação granulométrica das PCE fragmentadas – calibre <1,7mm.....	62
Figura 5.10 – Percentagem cumulativa inferior do produto de cominuição de calibre <1,7 mm.....	63
Figura 5.11 – Percentagem cumulativa inferior do produto de concentrado por crivagem de calibre <1,7mm.....	64
Figura 5.12 - Efeito dos factores significativos do modelo linear simplificado do PFE para produtos <1,7mm.....	66
Figura 5.13 – Superfície de resposta da recuperação de bromo nos produtos <1,7mm (para o modelo considerado como adequado).	68
Figura 5.14 – Espectro de DRX para as amostras de TQ, 8AF e 8F, de calibre < 1,7mm: B) Estanho (Sn); C) Cobre (Cu); D) Oxido de Cobre (CuO); P) Chumbo (Pb); S) Alumina (Al ₂ O ₃); F) Ferro (Fe).	71
Figura 5.15- Histograma da classificação granulométrica das PCE fragmentadas - calibre <0,5 mm.....	77
Figura 5.16 – Percentagem cumulativa inferior do produto de cominuição de calibre <0,5 mm.....	78
Figura 5.17 – Percentagem cumulativa inferior do produto de concentrado por crivagem de calibre <0,5mm.....	79
Figura 5.18 - Efeito dos factores significativos do modelo linear simplificado do PFE para produtos <0,5mm.....	81
Figura 5.19 - Espectro de DRX para as amostras de TQ, 8AF e 8F, para calibre < 0,5mm B) Estanho (Sn); C) Cobre (Cu); D) Oxido de Cobre (CuO); P) Chumbo (Pb); S) Alumina (Al ₂ O ₃); F) Ferro (Fe).	84

Índice de Tabelas

Tabela 1.1– Categorias de EEE de acordo com a Directiva 2002/96/CE (Neto, 2007).	2
Tabela 1.2 – Substancias encontradas nos EEE e seu respectivo uso (Rodrigues, 2007).	4
Tabela 1.3 – Objectivos de gestão de REEE (adaptado do Decreto-Lei n.º 230/2004, 10 de Dezembro).	6
Tabela 1.4 – EEE colocados no mercado Português (2006, 2007, 1º sem 2008) (ANREEE) ..	7
Tabela 1.5 – Produção de REEE e quantidade recolhida. (<i>adaptado da</i> Agencia Portuguesa do ambiente)	8
Tabela 1.6 – Exemplo da estrutura de um PCE (Tohka, et al., 2005)	9
Tabela 1.7 – Materiais existentes nos computadores pessoais adaptado in (Eionet-European Topic Centre on Sustainable Consumption and Production, 2008).	10
Tabela 3.1 – Susceptibilidade magnética de alguns elementos e compostos à T=20°C (Nave, 2003).	28
Tabela 3.2 – Comparação entre métodos de difracção raio X (Padilha, et al., 1985).	31
Tabela 4.1– Tabela de números aleatórios (Cunha, 2006/2007).	42
Tabela 4.2 – Níveis das Variáveis de controlo do P.F.E	42
Tabela 4.3 – Matriz dos níveis codificados.	43
Tabela 5.1- Estudo da analise granulométrica para calibres <10mm	48
Tabela 5.2 – Análise química dos diferentes calibres – TQ	50
Tabela 5.3 - Estudo da analise granulométrica para calibres <4mm	54
Tabela 5.4 – Estimativa dos Coeficientes dos modelos polinomiais do 1º Grau do Produto <4mm.	56
Tabela 5.5 – Análise da variância em torno da média para o produto <4mm.	58
Tabela 5.6 – ANOVA para produto <4mm.	59
Tabela 5.7 - Estudo da analise granulométrica para calibres <1,7mm	64
Tabela 5.8 – Estimação dos Coeficientes dos modelos polinomiais do 1º Grau, com termo de interacção para o produto <1,7mm.	65
Tabela 5.9 – Análise da variância em torno da média para produtos <1,7mm.	67
Tabela 5.10 – ANOVA para crivo de 1,7mm.	69
Tabela 5.11 – Condições para ensaios de condicionamento e apuramento.	69
Tabela 5.12 – Rendimentos em metal obtidos nos ensaios de optimização e apuramento.	70
Tabela 5.13 – Níveis das Variáveis de controlo do P.F.E com crivo de 1,7mm ensaio 11 produto flutuado.	72
Tabela 5.14 – Rendimentos em metal da concentração com separador magnético <i>Frantz</i> – Flutuado do ensaio 11.	73
Tabela 5.15 – Matriz dos níveis codificados para separação magnética.	73
Tabela 5.16 – Estimação dos Coeficientes dos modelos polinomiais do 1º Grau, com termo de interacção para separação magnética com <i>Frantz</i> ensaio 11.	74
Tabela 5.17 – Análise da variância em torno da média para produtos para separação magnética com <i>Frantz</i> ensaio 11.	74
Tabela 5.18 – ANOVA para separação magnética com <i>Frantz</i> ensaio 11.	75

Tabela 5.19 - Rendimentos em metal para separação magnética com barra (ensaios 11 e 10).	76
Tabela 5.20 - Estudo da análise granulométrica para calibres <0,5mm	79
Tabela 5.21 – Estimação dos Coeficientes dos modelos polinomiais do 1º Grau, com termo de interacção para crivo de 0,5mm.....	80
Tabela 5.22 – Análise da variância em torno da média.....	82
Tabela 5.23 – ANOVA para crivo de 0,5mm.	83
Tabela 6.1 - Modelos lineares para concentração por flutuação natural	86

1. Introdução

Os equipamentos electrónicos têm vindo a aumentar, tanto nas nossas casas como nos nossos locais de trabalho, tornando-se desta forma cada vez mais importantes na nossa sociedade. A constante inovação e fácil acessibilidade levaram os fabricantes a procurar cada vez mais o novo, o mais rápido e a actualizar os modelos a um ritmo prodigioso.

A reciclagem de componentes electrónicos é uma nova indústria, que emerge para administrar os volumes de REEE (Resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos) . A maioria dos produtos electrónicos não recebe nenhum tratamento e é depositada em aterros sanitários ou junto com os resíduos domésticos. Os REEE contêm, na sua maioria, substâncias perigosas e o não aproveitamento de seus resíduos, representa também um desperdício de recursos naturais não renováveis. A sua deposição no solo em aterros, assim como os pneus, as pilhas, baterias e as lâmpadas fluorescentes, são igualmente prejudiciais à segurança e saúde do meio ambiente. No passado, os sucateiros recolhiam os REEE para recuperar metais preciosos como ouro, prata, platina, etc., contidos nestes no entanto cada vez mais os produtos electrónicos contêm menor quantidade de metais preciosos, em parte devido a miniaturização. A solução para este problema está no reaproveitamento dos metais e polímeros contidos. Assim, deixarão de ser perdidas quantidades significativas de alumínio, cobre, e polímeros, os quais poderão gerar receita, já que estes compostos são indispensáveis a novos processos de fabricação. Hoje em dia temos ao nosso dispor técnicas inovadoras e instrumentos de alta tecnologia com os quais é possível detectar avarias e encaminhar para conserto ou desmantelamento do equipamento electrónico em componentes para novo uso ou para reciclagem. No entanto o consumidor comum dispõe de um processo fácil e económico, que da por si só início a fase de reciclagem, tal e demonstrado na figura 1.1.

O processo de reciclagem desses produtos é complexo e requer a utilização de tecnologias avançadas, devido à diversidade de sua composição e à periculosidade das substâncias tóxicas.

A Directiva da União Europeia define os EEE (Equipamentos eléctricos e electrónicos) como sendo “os equipamentos cujo adequado funcionamento depende de correntes eléctricas ou campos electromagnéticos, bem como os equipamentos para geração, transferência e medição dessas correntes e campos, (*Directiva 2002/96/CE do parlamento europeu e do conselho de 27 de Janeiro de 2003 relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE)*) pertencentes às categorias definidas na tabela 1.1.

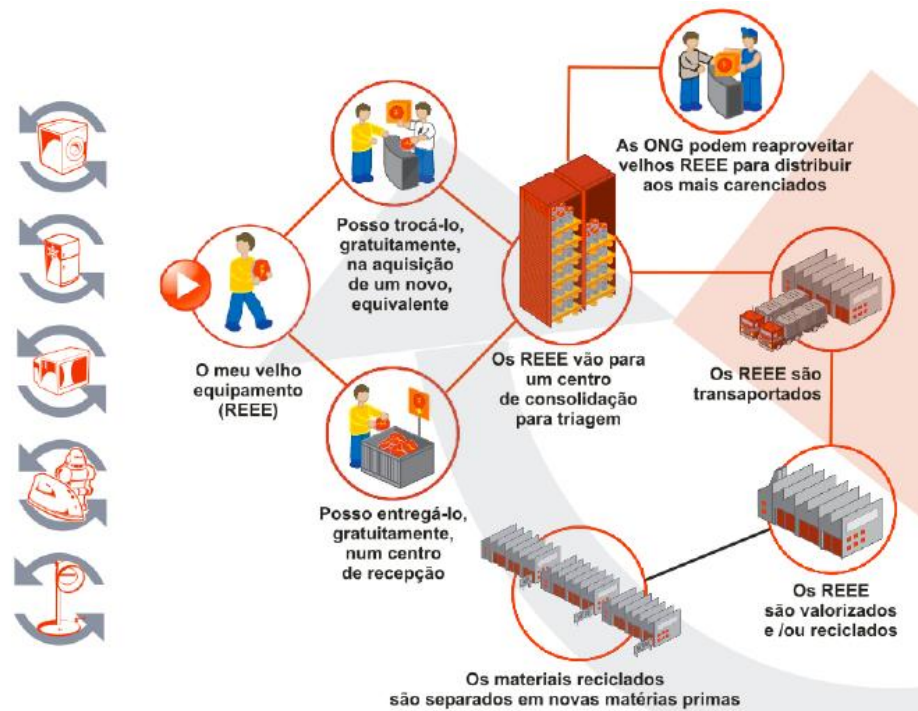


Figura 1.1– Ciclo de vida dos REEE (seminário REEE 2007 – (Neto, 2007)).

Tabela 1.1– Categorias de EEE de acordo com a Directiva 2002/96/CE (Neto, 2007).

Nº	Categorias
1	Grandes electrodomésticos
2	Pequenos electrodomésticos
3	Equipamentos de informática e de telecomunicações
4	Equipamentos de consumo
5	Equipamentos de iluminação
6	Ferramentas eléctricas e electrónicas
7	Brinquedos e equipamentos de desporto e lazer
8	Aparelhos médicos
9	Instrumentos de monitoramento e controle
10	Distribuidores automáticos

A quantidade de REEE gerados na Comunidade Europeia apresenta um crescimento rápido. O teor de componentes perigosos nos equipamentos eléctricos e electrónicos (EEE) constitui uma grande preocupação durante a fase de gestão dos resíduos e a reciclagem dos REEE não é efectuada a um nível suficiente (*Directiva 2002/96/CE*) do parlamento europeu e do conselho de 27 de Janeiro de 2003 relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE).

REEE são compostos por uma vasta combinação de vários sub-componentes, como demonstrado na figura 1.2, nos quais estão incluídos conjuntos/placas de circuitos impressos, cabos, fios, plásticos anti-chama, comutadores e disjuntores de mercúrio, equipamentos de visualização, tubos catódicos, cristais líquidos, pilhas, condensadores, resistências, etc.

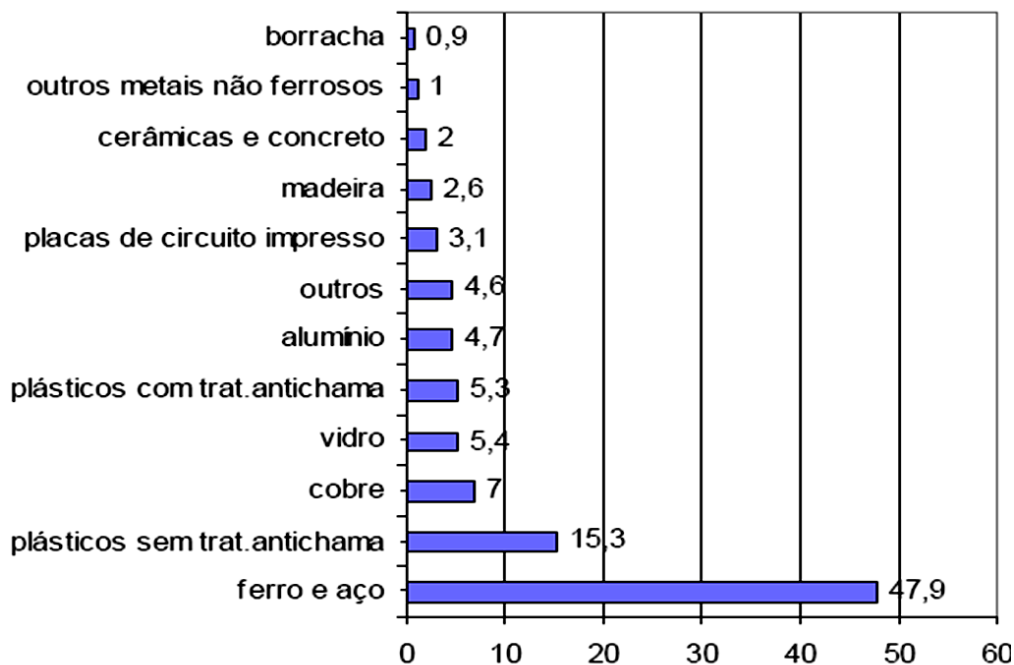


Figura 1.2 – Composição REEE (Peso - %).(adaptado in (Eionet-European Topic Centre on Sustainable Consumption and Production, 2008).

A tabela 1.2 apresenta as aplicações das substâncias mais problemáticas do ponto de vista ambiental presentes nestes componentes, sendo estes os metais pesados, como o mercúrio, chumbo, cádmio e crómio, gases de efeito estufa, as substâncias halogenadas, como os Clorofluorcarbonetos CFC, Bifenil Policlorado PCB, Cloreto de Polivinilo PVC e retardadores de chama bromados, bem como o amianto e o arsénio (Rodrigues 2007).

1.1. Legislação

1.1.1. Legislação Comunitária

A Directiva n.º 2002/95/CE de 27 de Janeiro de 2003 tem por objectivos sensibilizar e aproximar a legislação de todos os estados membros para o cumprimento da restrição de uso de substâncias perigosas em equipamentos eléctricos e electrónicos, contribuir para a

protecção da saúde humana e ambiental, e recuperação e disposição de desperdícios eléctricos e equipamento electrónico (*Directiva 2002/95/CE do parlamento europeu e do conselho de 27 de Janeiro de 2003 relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos eléctricos electrónicos.*).

Tabela 1.2 – Substancias encontradas nos EEE e seu respectivo uso (Rodrigues, 2007).

Substância	Uso
Mercurio	O mercúrio metálico é usado em uma variedade de produtos de uso doméstico e artigos industriais, incluindo os termóstatos, lâmpadas fluorescentes, barómetros, os termómetros de vidro, e dispositivos de medição de pressão arterial.
Tálio	Fabricação de dispositivos electrónicos, de interruptores; A exposição a níveis mais elevados do tálio pode ocorrer em locais de trabalho.
PBB	São adicionados aos plásticos usados em produtos como monitores do computador, televisões, plásticos, espumas, cabos e condutores etc. para torná-los resistentes à chama. PBB já não é produzido mas pode ainda ser encontrado.
Arsénio	Usado pela indústria de electrónica na fabricação de semicondutores de arsenato de gálio nas áreas de telecomunicações, pilhas solares, e pesquisas espaciais.
Berílio	As ligas de berílio são usadas para fazer componentes eléctricos e electrónicos ou como materiais de construção de maquinaria e moldes para plásticos. Podem ser encontrados em quantias pouco significativas em produtos de consumo, tais como televisões, calculadoras e computadores pessoais.
Cádmio	Produtos do cádmio tais como baterias, revestimentos ou plásticos.
Chumbo	A disposição final de produtos contendo chumbo nos resíduos domiciliários contribui para sua presença nos aterros municipais. A exposição ao chumbo pode acontecer pela respiração da poeira nos locais de trabalho, como nas instalações de reciclagem onde equipamentos electrónicos são quebrados os triturados ou pela ingestão de alimentos ou água contaminados.
PBDE	PBDE são um grupo de compostos sintéticos químicos orgânicos, retardantes de chama que são adicionados a uma variedade de produtos de consumo para torná-los resistentes à queima. Seu principal uso é nos invólucros (televisores, computadores, electrodomésticos, plásticos que revestem cabos e conectores). Há concentrações baixas de PBDE no ar e na poeira suspensa no interior de ambientes com computadores, e/ou outros dispositivos electrónicos, tais como televisores, têm também níveis baixos de PBDE.
PCB	PCB têm sido usados como fluidos e lubrificantes em transformadores, condensadores, e outros equipamentos electrónicos como isolantes. A produção foi interrompida nos EUA em 1977.

A Directiva n.º 2002/95/CE de 27 de Janeiro de 2003 tem sido progressivamente alterada pelas seguintes Decisões da Comissão, com o objectivo de se adaptar ao progresso técnico relativamente à restrição do uso de certas substâncias perigosas nos EEE:

- Decisão da Comissão n.º 2005/618/CE, de 18 de Agosto;
- Decisão da Comissão n.º 2005/717/CE, de 13 de Outubro;

- Decisão da Comissão n.º 2005/747/CE, de 21 de Outubro;
- Decisão da Comissão n.º 2006/310/CE, de 21 de Abril;
- Decisão da Comissão n.º 2006/690/CE, de 12 de Outubro;
- Decisão da Comissão n.º 2006/691/CE, de 12 de Outubro;
- Decisão da Comissão n.º 2006/692/CE, de 12 de Outubro. (Agência Portuguesa do ambiente).

A Directiva n.º 2002/96/CE do Parlamento e do Conselho, de 27 de Janeiro de 2003, é refere as acções a serem desenvolvidas nos Estados-membros para a gestão de REEE (*Directiva 2002/96/CE do parlamento europeu e do conselho de 27 de Janeiro de 2003 relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE)*).

Por outro lado, a Directiva n.º 2003/108/CE do Parlamento e do Conselho, de 9 Dezembro de 2003, refere as responsabilidades financeiras provenientes das acções a serem desenvolvidas nos Estados-membros para a gestão de REEE. Estas directivas vêm assim repor algum consenso relativo ao artigo 9 da Directiva n.º 2002/96/CE, que previa uma responsabilidade retroactiva que não foi objecto de qualquer disposição e que poderia expor determinados produtores a sérios riscos económicos (*Directiva 2003/108/CE do parlamento europeu e do conselho de 8 de Dezembro de 2003 que altera a directiva 2002/96/CE relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE)*).

Num sistema de recolha que envolva todas as fases e intervenientes, os compradores podem devolver os produtos para reciclagem livre de encargos. Objectivo foi que os Estados-Membros obtivessem o mais tardar em 31 de Dezembro de 2006, uma taxa média mínima de recolha separada de quatro quilogramas por habitante e por ano de REEE provenientes de particulares.

1.1.2. Legislação Portuguesa

O Decreto-lei 230/2004 de 10 de Dezembro, determina o regime jurídico a que fica sujeita a gestão de resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE), com o objectivo prioritário de prevenir a sua produção e, subsequentemente, promover a sua reutilização, reciclagem e outras formas de valorização, de forma a reduzir a quantidade e o carácter nocivo dos resíduos a eliminar, contribuindo para melhorar o comportamento ambiental de todos os operadores envolvidos no ciclo de vida destes equipamentos. O presente diploma transpõe para a ordem jurídica interna as Directivas 2002/95/CE e

2002/96/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, ambas de 27 de Janeiro de 2003, esta ultima alterada pela Directiva 2003/108/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Dezembro (*Decreto-Lei n.º 230/2004 de 10 de Dezembro*).

São também definidos objectivos de gestão de REEE, calculados em função do peso médio por aparelho dos REEE recolhidos. Os produtores devem adoptar as medidas necessárias para que sejam cumpridos os objectivos apresentados no artigo 7 representado aqui na tabela 1.3, sem prejuízo do estabelecimento futuro de novos objectivos de gestão, em resultado da evolução das disposições de direito comunitário, incluindo os objectivos de valorização e de reutilização/reciclagem para os aparelhos médicos que vierem a ser estipulados.

Tabela 1.3 – Objectivos de gestão de REEE (adaptado do Decreto-Lei n.º 230/2004, 10 de Dezembro).

Categorias		Taxa de valorização	% de Reutilização e Reciclagem de componentes e/ou materiais
Nº	Discriminação		
1	Grandes electrodomésticos	≥ 80% do peso médio por aparelho	≥ 75% do peso médio por aparelho
10	Distribuidores automáticos		
3	Equipamentos informáticos e de telecomunicações	≥ 75% do peso médio por aparelho	≥ 65% do peso médio por aparelho
4	Equipamentos de consumo		
2	Pequenos electrodomésticos	≥ 70% do peso médio por aparelho	≥ 50% do peso médio por aparelho (≥ 80% do peso para as lâmpadas de descarga de gás)
5	Equipamentos de iluminação		
6	Ferramentas eléctricas e electrónicas		
7	Brinquedos e equipamentos de desporto e lazer		
9	Instrumentos de monitorização e controlo		
8	Aparelhos médicos	Até 31 de Dezembro de 2008 foram propostas metas	

O Decreto-lei 178/2006 aprova o regime geral da gestão de resíduos, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2006/12/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de Abril, e a Directiva n.º 91/689/CEE, do Conselho, de 12 de Dezembro (*Ministério do ambiente, do ordenamento do território e do desenvolvimento regional Decreto-Lei n.º 178/2006 de 5 de Setembro*).

1.2. Produção Nacional de REEE

Em 2007 foram registados em Portugal, segundo a ANREEE cerca de 70 milhões de novos EEE, ocorrendo desta forma um aumento de 30% relativamente ao ano anterior, sendo a distribuição observada na tabela 1.4 (Portal do ambiente online, 2000).

Tabela 1.4 – EEE colocados no mercado Português (2006, 2007, 1º sem 2008) (ANREEE)

Categorias de Produtos		2006		2007		2008	
Nº		Unidades	Pesos (ton)	Unidades	Pesos (ton)	Unidades	Pesos (ton)
1	Grandes electrodomésticos	3.400.249	66.306,08	3.460.515	100.692,68	1.195.575	34.843,77
2	Pequenos electrodomésticos	5.030.036	7.330,64	7.313.755	11.748,19	2.753.775	4.898,74
3	Equipamentos de informática e de telecomunicações	13.075.553	19.497,80	20.011.008	22.657,05	9.893.498	9.610,39
4	Equipamentos de consumo	4.247.477	11.978,99	6.010.301	16.969,20	2.262.177	6.467,21
5	Equipamentos de iluminação	16.609.694	10.424,61	22.479.395	11.957,29	12.613.768	7.161,19
6	Ferramentas eléctricas e electrónicas	8.58.231	2.526,05	1.440.964	6.836,90	512.201	2.510,82
7	Brinquedos e equipamentos de desporto e lazer	3.557.039	2.151,84	8.660.980	2.852,46	1.923.929	572,49
8	Aparelhos médicos	222.079	745,49	403.763	1.086,01	239.018	387,58
9	Instrumentos de monitoramento e controle	326.953	445,43	460.019	423,54	237.194	142,17
10	Distribuidores automáticos	231.922	1.800,22	511.33	1.685,69	305.090	1.303,83
	Totais	47.559.233	123.207,15	70.752.034	176.909,01	31.936.225	67.898,19

Os REEE só são recolhidos pelas duas entidades gestoras existentes em Portugal a Associação Gestora de Gestora de Resíduos de Equipamentos Eléctricos (ERP Portugal) e a Associação Portuguesa de Gestão de Resíduos de Equipamentos Eléctricos (AMB3E), sendo por isso necessária a melhoria da recolha nacional, pois segundo notícias Portugal não será capaz de atingir a meta estipulada de 4 kg por habitante (Portal do ambiente online, 2000), tal como mostra a tabela 1.5, em que o rácio entre a produção de novos REEE e a sua recolha é muito baixo, sendo apenas de aproximadamente 39% em 2008 e 2007.

Tabela 1.5 – Produção de REEE e quantidade recolhida. (adaptado da Agencia Portuguesa do ambiente)

	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Produção nacional de REEE	102949t	109959t	119093t	127949t	133222t	133772t
AMB3E (quantidade recolhida)	31723t	34 087t	36 919t	39664t	41299t	41469t
ERP Portugal (quantidade recolhida)	8277t	8797t	9528t	10236t	10658t	10702t

1.3. Custos e Opções para Aplicação das Directivas Comunitárias

Todo o processo inerente ao cumprimento das directivas comunitárias bem como as directivas nacionais tem elevados custos. A nível europeu está previsto que o processo de implementação da gestão de REEE, bem como a sua manutenção até atingir uma fase sustentável venha a custar até 2011 cerca de dois biliões de euros.

Por outro lado, o impacto de investimentos em infra-estrutura para aperfeiçoar estas actividades por parte da UE27 trará um potencial benefício, impulsionador do actual estado económico.

Recolher mais é sempre melhor para o ambiente, qualquer que seja a categoria de impacto ambiental considerado. REEE não é um fluxo de desperdício de homogéneo, pelo contrario e um fluxo de resíduos muito diversificado com pontos de específicos a evitar, como sejam a toxicidade, e o efeito estufa, ou a potenciar, tal como a recuperação de energia. Contrariando a depleção de combustíveis fósseis, etc. Também a eficiência de custo é muito importante: os cálculos de eco eficiência demonstram que se pode obter um pequeno melhoramento ambiental contra custos muito altos, particularmente no desmantelamento de placas de circuitos electrónicos. Porém, o desmantelamento de baterias externas apresenta custos muito altos mas também demonstra melhorias ambientais altas (*Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)*).

Tendo em vista um custo mais baixo, terá de se efectuar a reciclagem das Placas de Circuitos Electrónicos (PCE) com todos os componentes, de forma a que em vez de somente se recuperar 28 % Wt de metais, se possa vir a aproveitar mais dos 70% de PCE que não são reciclados e são assim incinerados criando uma perda ambiental. Mas para tal é necessário ter o conhecimento generalizado do que poderemos encontrar, remover e posteriormente vir a obter (Li, et al., 2004).

O presente trabalho esta focado no tratamento de REEE, nomeadamente reciclagem mecânica de computadores pessoais e fontes de alimentação, cuja construção é complicada,

mas que não só contêm maior quantidade de metais de valor como demonstrado na tabela 1.7 mas também substâncias perigosas, tal como se ilustra na tabela 1.6.

O foco principal normalmente é posto no ouro e prata (Au, Ag) e também metais básicos principalmente cobre (Cu) e ferro (Fe). Os elementos perigosos também são um assunto real a controlar.

Tabela 1.6 – Exemplo da estrutura de um PCE (Tohka, et al., 2005) .

Material inerte (SiO2)	Resina Epoxy	Agentes de endurecimento (compostos de NH2)	Retardantes de chama	Catalisadores	Agentes colorimétricos
65-75%	20-30%	2-6%	1-10%	0,6-1,0%	0,5%

Uma breve comparação entre a tabela 1.7 e a tabela AI.1 do anexo I demonstra que para se atingir uma valorização económica de todo um processo de reciclagem é necessário que esta seja eficiente e de baixo custo visto que existe um constante fluxo de variação da valorização dos materiais.

Tabela 1.7 – Materiais existentes nos computadores pessoais adaptado in (Eionet-European Topic Centre on Sustainable Consumption and Production, 2008).

Material	Conteúdo (% peso)	Uso
Plásticos	22,9907	Cabos
Chumbo	6,2988	Tubo de raios catódicos (CRT) e PCE
Alumínio	14,1723	Invólucros, conectores, PCE, CRT
Germânio	0,0016	PCE
Gálio	0,0013	PCE
Ferro	20,4712	Invólucros, Cinescópio, PCE
Estanho	1,0078	Cinescópio e PCE
Cobre	6,9287	Cinescópio, PCE, conectores e cabos
Bário	0,0315	Tela painel de vidro dos cinescópios
Níquel	0,8503	Invólucros, Cinescópio, placas de circuitos impressos
Zinco	2,2046	Cinescópio e PCE
Tálio	0,0157	Condensadores, PCE
Índio	0,0016	PCE
Vanádio	0,0002	Cinescópio
Térbio	0	Cinescópio e PCE
Berílio	0,0157	PCE e conectores
Ouro	0,0016	PCE, conectores
Európio	0,0002	PCE
Titânio	0,0157	Gabinetes
Ruténio	0,0016	PCE
Cobalto	0,0157	Invólucros, Cinescópio, PCE
Paládio	0,0003	PCE e conectores
Manganês	0,0315	Invólucros, Cinescópio, PCE
Prata	0,0189	PCE e fios
Antimónio	0,0094	Invólucros, Cinescópio, PCE
Bismuto	0,0063	PCE
Cromo	0,0063	Invólucros
Cádmio	0,0094	Baterias, CRT, PCE
Selénio	0,0016	PCE
Platina	0	PCE
Mercúrio	0,0022	Baterias, interruptores e PCE
Arsénio	0,0013	PCE
Sílica	24,88	CRT, PCE

2. Estado da Arte

Nos últimos anos, diversos autores foram readaptando diferentes processos, anteriormente usados no domínio da engenharia de minas, nomeadamente em preparação de minérios, com o objectivo de encontrar processos de reciclagem mecânica adequados ao aproveitamento eficaz, mas menos poluente do que a via pirometalúrgica, dos materiais existentes nos, até então quase inexplorados, REEE.

Zhang e Forssberg fazem o estudo do grau de libertação dos metais relativamente aos não metais aplicando uma sequência de cominuição em moinho de lâminas industrial e laboratorial aos REEE (mais de uma tonelada de computadores e PCE sem desmantelamento prévio). A análise granulométrica e de imagem do produto de cominuição (calibres entre 0,2 e 12mm) permitiram verificar que as partículas metálicas de calibre <2mm atingiram um grau de libertação quase total e que a forma das partículas resultantes da cominuição é bastante heterogénia, o que dificulta a aplicação de processos de separação mecânica. A subsequente separação por meios densos, com líquidos de várias densidades, permitiu concluir a aplicabilidade do processo, à separação entre metais e plásticos, entre alumínio e metais pesados e entre resinas reforçadas com fibra de vidro e plásticos leves. A combinação deste processo com posterior separação magnética produziu um concentrado de cobre de elevada qualidade (Zhang e Forssberg 1997).

A amostra de sucata electrónica foi previamente tratada em mesa de aeroseparação, sendo depois sujeita a uma única passagem de separação electrodinâmica. Os resultados obtidos deram um aumento de teor em cobre e alumínio de 11 e 7% para 34 e 22%, respectivamente, correspondentes a recuperação de 87 e 99% (Zhang e Forssberg 1998).

Chien *et al.* usam um processo de pirólise para conhecer o destino do bromo existente em PCE (reduzidas a pó). A 823 K durante 30 minutos resultam 40,6% de óleos, 24,9% de gases e 34,5% de resíduos sólidos ricos em cobre. Além disso, foi ainda verificado que 72,3% do Br se encontrava nos gases, não sendo detectados quaisquer indícios de Br nos resíduos sólidos (Chien, et al. 1999).

Kinoshita *et al.* aplicam um processo hidrometalúrgico para a lixiviação de níquel e cobre das placas de circuitos impressos, PCI, cortadas em fragmentos de 10x20x2 mm. A lixiviação foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, com uma solução de 0,1 M de HNO₃, ocorreu a lixiviação selectiva do níquel e na segunda com solução lixivante 1 M de HNO₃ resultou numa lixivia rica em cobre, que foi purificada por extracção por solventes com

LIX984 (níquel ficou no refinado), e um resíduo com flocos de ouro de elevada pureza (Kinoshita, et al. 2002).

Cui e Forssberg fazem uma revisão dos processos mecânicos de reciclagem de REEE até 2003, referindo como necessidade a pesquisa na área do desmatelamento planeado, a quando da concepção dos EEE. Em alternativa, propõem a reciclagem mecânica dos REEE, começando pela cominuição em moinho de lâminas até calibres inferiores a 5 ou 10 mm e passando, posteriormente, à discussão de diversos processos de separação ou concentração, em termos de calibres e técnicas aplicáveis a diversos tipos de resíduos. Estes autores terminam chamando à atenção para a necessidade de também investigar processos de reciclagem para sucata electrónica com baixo teor em metais preciosos, tal como acontece com os equipamentos da chamada linha castanha (Cui e Forssberg 2003).

Dois anos mais tarde Cui e Forssberg tratam uma sucata de televisores (TV) obsoletos. Inicialmente, procedem a um pré-desmantelamento para retirar os mostradores (tubos de raios catódicos, CRT).

O restante material, que constitui o lote de trabalho, foi designado por sucata de TV e fragmentado em moinho de lâminas até calibres <12 mm, e amostrado por enquarteração e divisor rotativo até obter amostras com 1,5kg. A separação por meios densos (líquidos com massas específicas de 1 a cerca de 3 g/cm³) permitiu recuperar 88,4% das partículas ricas em cobre, com 42,4% de Cu, na fracção de densidade superior 1,4 g/cm³.

Além disso, aproximadamente 18% do material rico em cobre com 7% Cu ficava distribuído na fracção com densidades na gama de 1,23-2,0 g/cm³ devido ao cobre existente nas PCE não estar completamente separado do material plástico e cerâmico (Cui 2005), (Cui e Forssberg 2006).

Wang *et al.* estudaram a recuperação de retardantes de chama, especificamente do trifetil fosfato (TPPO4) de PCI a que foram retirados os circuitos de cobre. O substrato remanescente foi moído, dividido em fracções de 8, 8, 32 e 200 malhas (2,86, 1,48, 0,39 e 0,128 mm, respectivamente) e tratado com CO₂ supercrítico a 10-25Mpa, 5-10 ml/min e temperaturas de 313-343K.

A eficiência de extracção TPPO4 mais elevada, 90%, foi obtida com as condições de temperatura e pressão mais severas e menor granulometria. Consequentemente, esta via foi considerada muito promissora para a extracção de retardantes de chama (Wang, et al. 2003).

Veit *et al.* investigam a recuperação de metais a partir de PCE e de CE (componentes electrónicos) por processos mecânicos. Começaram pela cominuição em moinho de laminas,

até calibres <1 mm, e separação granulométrica, a fim de obter três fracções distintas ($F1 < 0,25$ mm, $0,25 < F2 < 0,50$ mm e $0,50 < F3 < 1$ mm) para a etapa de concentração. O cobre foi identificado nestas fracções como o principal elemento presente nas PCE e nos CE atingindo, respectivamente, 24% e 30% em F3. Em ensaios de separação magnética, por via seca e com intensidades de campo entre 6000 e 6500G, obtiveram fracções magnéticas com 43% de Fe nas PCE e 46% de Fe nos CE. Estas fracções magnéticas foram depois submetidas a separação electrostática, onde as PCE atingiram concentrações médias de 50% de Cu, 25% de Sn e 7% de Pbn enquanto nos CE resultaram concentrações da ordem de 46% de Cu, 23% de Sn e 8% de Pb (H. Veit, et al. 2004).

Posteriormente, outras equipas Veit et al. retomam o trabalho anterior, em que tinham sido produzidas duas fracções, uma concentrada em metais (principalmente Cu, Pb e Sn) e outra contendo polímeros e cerâmicos, e procederam à lixíviação das fracções concentradas em metais das PCE com água-régia e ácido sulfúrico. Após filtração as lixívias produzidas foram diluídas até 1000ml e submetidas a electroextracção, a fim de recuperar o cobre. Como conclusão os autores referem que a utilização da separação magnética e separação electrostática são viáveis, que o Cu é o principal elemento presente nas fracções condutoras atingindo mais de 50% em massa nas fracções F2 e F3 e que com os ensaios de electroextracção é possível recuperar os metais, em especial o Cu, com um pureza de cerca de 98%.

Quanto as fracções não condutoras os autores acrescentam que devem ser avaliadas em separado, a fim de serem apropriadamente descartadas ou submetidas a processos de reciclagem de polímeros e cerâmicos (Veit, et al. 2006) (Veit, et al. 2008).

H. Alter estuda misturas de polímeros seleccionados a partir de resíduos sólidos urbanos (RSU) por flutuação com espumas, denotando que este processo está muito dependente dos valores das tensões superficiais das diferentes fases envolvidas, nomeadamente γ_c , tensão superficial crítica dos plásticos, e $\gamma_{L/G}$, tensão superficial liquido-gás existente no banho de flutuação.

Neste trabalho também se encontra uma boa revisão de estudos de flutuação com espumas de diversos tipos de plásticos efectuados por outros autores. (Alter 2004).

Em 2004, Cunha, et al apresentam o estudo de diversas opções de reciclagem num diagrama que inclui dois percursos alternativos de tratamento das PCE para atingir o conceito dos 3R: Reduzir, Reutilizar e Reciclar. No percurso de reciclagem mecânica e química das PCE empregaram as operações de cominuição (guilhotina: 2x2cm e moinho de martelos:

<3mm), classificação granulométrica (crivagem por via seca; $\Phi_{80}=1050\mu\text{m}$), amostragem (enquartação e divisor *Jones* até amostras com $\sim 0,080$ kg), concentração (separação magnética com barra de 5x25cm, flutuação natural em coluna e arosetração com montagens laboratoriais) e fusão (temperaturas entre 1473K e 1673K), com vista à obtenção de matérias-primas secundárias de valor acrescentado. Para o desmantelamento das PCE efectuaram o aquecimento em estufa (com diversos ciclos até $T=523\text{K}$ e $t=1800\text{s}$) e a desmontagem dos componentes electrónicos (CE) das PCI para promover a sua reutilização, abordando os problemas associados à recolha e composição da solda e emissão de poluentes (nomeadamente, Br e Pb). A separação magnética permitiu concentrar o Fe e Ni. A arosetração do produto não-magnético proporcionou uma separação eficaz de Cu na fracção grosseira e Br na fina. A flutuação natural em coluna originou concentrações eficientes de Cu no afundado e Br no flutuado. A fusão originou uma fase metálica rica em Cu, o Fe ficou distribuído nas fases de metal e escória e o Br, Pb, Sn e Zn vaporizaram. Com base nos resultados alcançados Cunha, Ferreira e Lima propuseram quatro diagramas para o tratamento das PCE. O primeiro é essencialmente dedicado à reutilização de dispositivos electrónicos e solda, o segundo e terceiro diagramas apresentam dois esquemas alternativos de reciclagem mecânica, um baseado na arosetração e outro na flutuação natural, para obtenção de matérias-primas secundárias, e o quarto diagrama segue a via pirometalúrgica para produzir uma fase metálica destinada à indústria do Cu e escória para a indústria do cimento, após recuperação dos metais remanescentes (Cunha, *et al* 2004).

Ainda em 2004, os mesmos investigadores aprofundam o estudo do desmantelamento de PCE, submetendo-as a uma operação de amostragem prévia, com remoção manual dos cabos e suportes e aquecendo-as numa estufa com exaustão, a temperaturas e tempos de aquecimento variáveis entre os 200 e 230°C e 5 e 25min, respectivamente. A máxima eficiência do processo, $\sim 90\%$, foi observada com a temperatura de 220°C e o tempo de 25 minutos, sendo obtidas percentagens em peso médias da ordem de 40 % para as PCI e 60 % para os restantes CE.

Destes, cerca de 2 % correspondia à solda recolhida, uma liga de Pb-Sn (comprovada por DRX) com a composição de 62,18%Sn e 37,82%Pb (avaliada por EDX; método ZAF), 15-30% eram componentes poliméricos, representando os cerâmicos e metais cerca de 30-45% do peso das PCE. Ensaio de FRX permitiram confirmar que todos os componentes poliméricos contidos nos CE continham Br e que o Br contido nas PCI, em elevada

quantidade, não volatiliza durante o aquecimento das PCE a temperaturas inferiores a 230°C (Lima, *et. al.*2004).

Simultaneamente, o mesmo grupo apresenta ainda o desenvolvimento da investigação em termos da reciclagem mecânica com separação magnética das PCE, começando por realizar a cominuição com guilhotina e moinho de martelos, provido de crivos metálicos com calibres de 3, 1,5 e 0,5mm. A separação granulométrica do material <3mm revelou-se bastante eficiente, possibilitando a obtenção de fracções concentradas em Cu nas classes granulométricas entre 125-500µm. Na análise da percentagem em peso do produto magnético verificaram que quanto mais grosseiro fosse o produto de moagem menor seria a apetência das partículas à separação magnética: 79, 28 e 13%, com calibres crescentes. A comparação das intensidades dos picos de análise química por FRXDE, efectuadas aos produtos tal-qual moídos e aos respectivos produtos magnéticos (após separação magnética) permitiram concluir que a separação magnética foi muito mais selectiva no produto de maior granulometria e que o aumento do número de etapas de moagem produzia um falso incremento na massa de material magnético separado, em detrimento da correspondente capacidade de concentração (Ferreira, *et. al.*2004).

Em 2005, Cunha e Lima s.d.debruçam-se sobre o tratamento de duas vias alternativas para a reciclagem das PCE: Desmantelamento ou reciclagem mecânica directa. Na via do desmantelamento das PCE visam retirar a solda e os outros CE das PCI para recuperar e/ou reutilizar quer a solda quer alguns CE ou, ainda, tirar proveito dos elementos químicos inseridos em certos CE removidos.

Nesta via estudaram a influência da temperatura e do tempo no processo de remoção dos CE, comprovando a sua viabilidade para temperaturas inferiores a 230°C. As PCE foram aquecidas em estufa a temperatura (T=200-215-220-230°C) e tempo (t=5-10-25min.) constantes. Os resultados com t=5 minutos mostraram um aumento da eficiência de remoção com a elevação da temperatura, atingindo um máximo com ~70% a 220°C. Com o aumento do tempo até aos 25 minutos ocorreu o aumento progressivo da eficiência de remoção a todas as temperaturas, mantendo-se o máximo de eficiência do processo a 220°C (~100% com t=25min.). Na via da reciclagem mecânica directa incluíam operações cominuição, em três etapas, com moinho de martelos (produtos de calibres: <3mm, <1,5mm e <0,5mm), amostragem por enquadramento e divisor de Jones, crivagem em agitador de peneiros (calibres médios a 80%, $\bar{\Phi}_{80}$, de 1050, 1000 e 500µm, respectivamente) e concentração por separação magnética com barra. Esta operação proporcionou a concentração do Fe e Ni nos produtos

magnéticos e do Cu e Br nos não-magnéticos. Além disso, também constataram que a concentração de Cu aumenta, enquanto a selectividade do Br diminui, com a intensificação da cominuição. Cunha et.al terminam concluindo que é possível o desmantelamento das PCE sem poluição significativa (desalogenação) e propondo dois diagramas, um para cada uma das vias de tratamento consideradas para as PCE: o desmantelamento e a reciclagem mecânica.

Nesta última alternativa incluem ainda uma segunda etapa de concentração por flutuação ou aeroseparação para promover uma separação mais eficiente entre fracções metálicas e poliméricas (Cunha *et. al.*).

Li *et al.* estudam a aplicação de um separador electrostático corona na separação de metais e não metais das PCE. O procedimento contém duas etapas cominuição, sendo os componentes tóxicos previamente retirados. Após cominuição em moinho de martelos, especialmente concebido para o efeito, o produto é separado granulometricamente em cinco fracções: A (-1.2+0.8mm), B (-0.8+0.6mm), C (-0.6+0.45mm), D (-0.45+0.3mm) e E (<0.3mm) a que se segue a secagem (100°C) e a separação electrostática corona de cada fracção. Concluíram que a separação electrostática corona era adequada para calibres entre - 1,2+0,6 mm (Li, *et. al.* 2006).

Wu et al. baseou-se na separação de partículas fragmentadas de PCE com um novo tipo separador electrostático corona com dois rolos, no qual foram usadas três gamas de calibres, I (0,091-0,125mm), II (0,3-0,45mm) e III (0,8-1,2mm). Concluíram que o novo separador electrostático diminui fortemente a quantidade de produtos mistos (73%), enquanto a recuperação de metais aumenta de 22% para 34% quando se passar respectivamente, de baixa para alta tensão ou seja, ocorre um acentuado melhoramento na eficiência de separação e proporciona um método eficaz e flexível para separar misturas de múltiplos calibres. Neste trabalho os calibres variam apenas entre 0,091 e 1,2mm devido à necessidade de obter uma boa separação entre metais e não metais das PCE, mas os autores acrescentam que o efeito de separação de misturas de múltiplos calibres será mais evidente, quando o intervalo de variação de calibres for maior (Wu, *et. al.*2008).

Park e Fray estudam a recuperação de metais preciosos das PCE por lixiviação, usando uma mistura metálica equivalente à existente nas PCE com o calibre de 0,5mm e tendo como agente lixivante água-régia com um rácio de 1/20g/ml.

A prata é bastante estável em água-régia pelo que 98 wt.% Ag foi recuperada sem tratamento adicional. O paládio formou um precipitado vermelho durante a dissolução, que consistia em Pd (NH₄)₂Cl₆ e que correspondia a 93% do Pd introduzido. Em relação ao Au a

extracção líquido-líquido com Tolueno recupera 97% do Au, sob forma de nanopartículas de cerca de 20 nm de diâmetro, usando dodecanotiol e boro hidreto de sódio (Park e Fray 2008).

Duan et *al.* estudam a recuperação de metais das PCE, por via húmida através de cominuição, e separação por meios densos. Com um moinho de martelos a trabalhar em meio aquoso verificaram que com uma velocidade de rotação 1470 rpm, um caudal de água de 6m³/h e um crivo de 2,2 mm obtinham 95,87% de produtos cominuídos com calibre < 1 mm, encontrando-se 94,30% dos metais nesse calibre mesma gama de granulometrias. O material <1mm foi submetido a separação num concentrador centrífugo Falcon (separador por meios densos provido dum agitador reflector no fundo, que provoca o refluxo da polpa para as zonas de segregação e separação), foi obtida uma recuperação de 97,05% com um teor em metal de 92,36% (Duan, et al. 2008).

Murugan et *al.* estudam a separação entre metais e não metais das PCE através de um processamento mecânico de cominuição, corte (2x2cm²), granulação em moinho de martelos (<10mm) e moagem em moinho de picos (<2mm) seguida de separação por elutriação. As duas fracções (<10mm e <2mm) foram tratadas paralelamente, por elutriação com diversos caudais de ar que variam de 20 a 200m³/h, tendo sido demonstrado que o modelo adoptado era inadequado para a elutriação de partículas com calibres finos e com baixo caudal de ar (Murugan, et al. 2007).

Araújo et *al.* estudam a recuperação de cobre e PVC através da reciclagem de cabos eléctricos. Para tal, estes foram fragmentados em moinho de lâminas, usando crivos com aberturas de 9, 6 e 3mm, amostragem por enquarteração, e classificação granulométrica com a série de crivagem 4,76mm, 2,83mm, 1,7mm, 1mm e 0.5mm. Em termos de concentração foram efectuadas as operações de separação com meios densos e com água, separação electrostática, e com agitação de atrito entre partículas, e elutriação. Concluíram que a libertação total dos materiais ocorre no produto de cominuição com o crivo de 3mm. A separação electrostática e por atrito não se revelaram eficientes. A separação com água e elutriação foram as operações de concentração que apresentam melhores resultados de selectividade entre PVC e cobre, com contaminação negligenciável nos produtos finais (Araújo, et al. 2007).

Ogunniyi e Vermaak usam a flutuação natural indirecta de PCE. Nesta investigação para as baterias e condensadores com mais do que 1cm de diâmetro e de altura foram removidos manualmente. E as PCE cortadas à guilhotina até tamanho 4x6 cm, adequado ao moinho de martelos, sendo a fragmentação foi realizada para calibres <20mm. Após classificação granulométrica, os produtos fragmentação contidos entre -13200+1180µm foram

removidos para aplicação noutras técnicas de concentração, tais como separação por correntes de Eddy, aereoseparação, separação magnética, etc. A fracção +13200 μ m sofre novas etapas de cominuição onde obtiveram sucessivamente calibres <8, <5 e <2mm. A fracção -1180 μ m foi misturada com o produto da ultima etapa de cominuição (<2mm) sendo sendo a fracção -75 μ m retirada para flutuação em separado. Os parâmetros considerados de interesse para a flutuação foram, o caudal de ar (500 e 1000 ml/min), a velocidade de agitação (300, 400 e 500rpm) e a densidade da polpa 9 e 18% peso \leftrightarrow 19 e 32% sólido (300 e 600g de amostra) em água destilada.

Com estes parâmetros atingiram um rendimento de cerca de 64% em Au e Pd no afundado, onde também se encontrava a maior parte dos metais, demonstrando a viabilidade da flutuação para concentração deste tipo de materiais (Ogunniyi e Vermaak 2008).

Yoo et al. estudam a recuperação de metais preciosos das PCE por separação mecânica. As PCR foram cortadas (5x5cm), fragmentadas em moinho de punções (>10mm) e finalmente moídas em almofariz mecânico com movimento vertical, donde por classificação granulométrica foram obtidas cinco fracções: >0,6, -1,2+0,6, -2,5+1,2, -5,0 +2,5 e <5,0mm. As fracções <5,0mm sofreram separação gravítica num classificador de zig-zag, donde resultaram duas fracções; uma fracção leve praticamente constituída por não metais e uma fracção pesada enriquecida em metais. As fracções >5,0 mm e as mais grosseira, obtidas anteriormente foram submetidas a duas etapas separação magnética. Na primeira etapa, a 700G, foram recuperados 83% do níquel e ferro, existente nas PCE na fracção magnética e 92% do cobre na fracção não magnética. Após a segunda etapa de separação magnética, a 3000G, (da fracção não magnética da primeira etapa) aumentou a recuperação de níquel e ferro, mas o teor do concentrado desceu acentuadamente de 76 para 56%, ao passo que a recuperação de cobre foi reduzida de 92 para 76%, mas o teor do concentrado subiu ligeiramente de 72 para 75% (Yoo, et al. 2008).

Tendo em conta todos os processos de concentração, cominuição, calibres utilizados e classes granulométricas estudadas pelos diversos autores, os trabalhos realizados por Cunha et.al. considerados como estudo preliminar, tendo-se mesmo prosseguido com um dos diagramas propostos em *Scrap of the Electrical and Electronic Industries: A Raw Materials Source*. Os restantes artigos funcionaram como indicação da investigação que tem vindo a ser desenvolvida e do que seria espectável relativamente às operações a utilizar nesse diagrama, bem ao modo de contornar os problemas por estes encontrados.

3. Operações Técnicas e Metodologias

Neste capítulo procede-se à apresentação das principais operações e técnicas experimentais bem como as metodologias de cálculo e de interpretação de resultados que foram desenvolvidas e/ou aplicadas.

3.1. Operações de Reciclagem Mecânica

3.1.1. Cominuição

Designa-se por cominuição o processo global de redução de calibre de um material, desde a frente de desmonte – blocos de tamanho variável até à granulometria de libertação dos seus constituintes mineralógicos (M. L. Cunha 1990).

A energia despendida nos processos de cominuição e os esforços mecânicos, aos quais os equipamentos são submetidos modulam os custos de operação e investimentos em circuitos industriais de britagem e moagem. Outro aspecto que merece atenção é que o produto fragmentado influencia directamente o rendimento de processos subsequentes de concentração (Fernandes, et al. 2007).

A relação de fragmentação é definida pelo quociente da alimentação pela dimensão do produto. A relação ideal é de 4 para 1. Os mecanismos que estão envolvidos nestes ensaios são, basicamente, o impacto, a compressão e o cisalhamento. Tradicionalmente, os equipamentos utilizados são os britadores giratórios, de mandíbulas, cónicos, de rolos e de impacto, quer horizontal, como vertical. O termo moagem é aplicado quando se pretende a fragmentação do material de modo a obter-se produtos com granulometria inferior a 10 mm. Os mecanismos envolvidos neste processo, são os mesmos que os da britagem.

Relativamente aos equipamentos mais utilizados são os moinhos rotativos (bolas e barras), vibratórios, de rolos e de impacto.

3.1.2. Amostragem

A amostragem é o passo mais importante dentro do contexto da obtenção do resultado final, visto que, feita inadequadamente, a análise quantitativa ou qualitativa se esvazia do ponto de vista científico.

A amostragem procura representar um lote de material por uma fracção, geralmente muito reduzida do mesmo, sendo que inúmeros factores podem vir a perturbar a sua representatividade (desvios sistemáticos, formação de aglomerados, dimensões, tipos de extracção, etc.) uma amostragem deve ser adaptada às características da massa a ser amostrada e às unidades a serem amostradas (teor, concentração, humidade, dimensão, etc.). *Pierre Gy* foi o primeiro a criar uma relação matemática entre a massa da amostra (M), o seu tamanho de partícula (d) e a variância do erro na amostragem.

$$M \geq \frac{Cd^2}{S^2} \quad (3.1)$$

Análise granulométrica:

$$S^2 = \frac{f\rho d_x^3}{M} \left(\frac{1}{m_\alpha} - g - 2 \right) \quad (3.2)$$

S^2 – variância do erro fundamental (em valor relativo)

f – parâmetro de forma das partículas, partículas sub-esféricas (normais) : $f=0,5$; partículas lamelares (micas, etc) : $f=0,2$;

g – parâmetro de distribuição granulométrica: $g=0,25$ nos casos práticos normais; $g=0,5$ materiais estreitamente calibrados;

d_α^3 – calibre das partículas mas grosseiras do lote. Considera-se, em geral, $d = \Phi 95\%$ (em centímetros);

M - massa da amostra (em gramas),

C - parâmetro de composição mineralógica:

$$C = \frac{1-a}{a} \left[(1-a)\rho_m + a\rho_g \right] \quad (3.3)$$

a – Teor previsível na espécie mineralógica de valor;

ρ_m – densidade da espécie mineralógica de valor;

ρ_g – densidade da ganga (espécie mineralógica se valor);

ρ – densidade (massa volúmica) média das partículas do lote (em g/cm^3);

d_α - calibre médio das partículas da classe granulométrica α :

$$d_\alpha^3 = \frac{d_\alpha^3 \max + d_\alpha^3 \min}{2} \quad (3.4)$$

m_α - fracção estimada da classe granulométrica α ;

$$m_\alpha = \frac{M\alpha}{M} \quad (3.5)$$

A preparação de amostras é essencialmente uma alteração de tamanho e massa, dentro dos parâmetros de G_y segundo a formula 3.1 que prevê um controlo da variância.

Essa redução é demonstrada graficamente na figura 3.1, em que a linha horizontal representa uma redução tamanho e a linha vertical uma redução de massa.

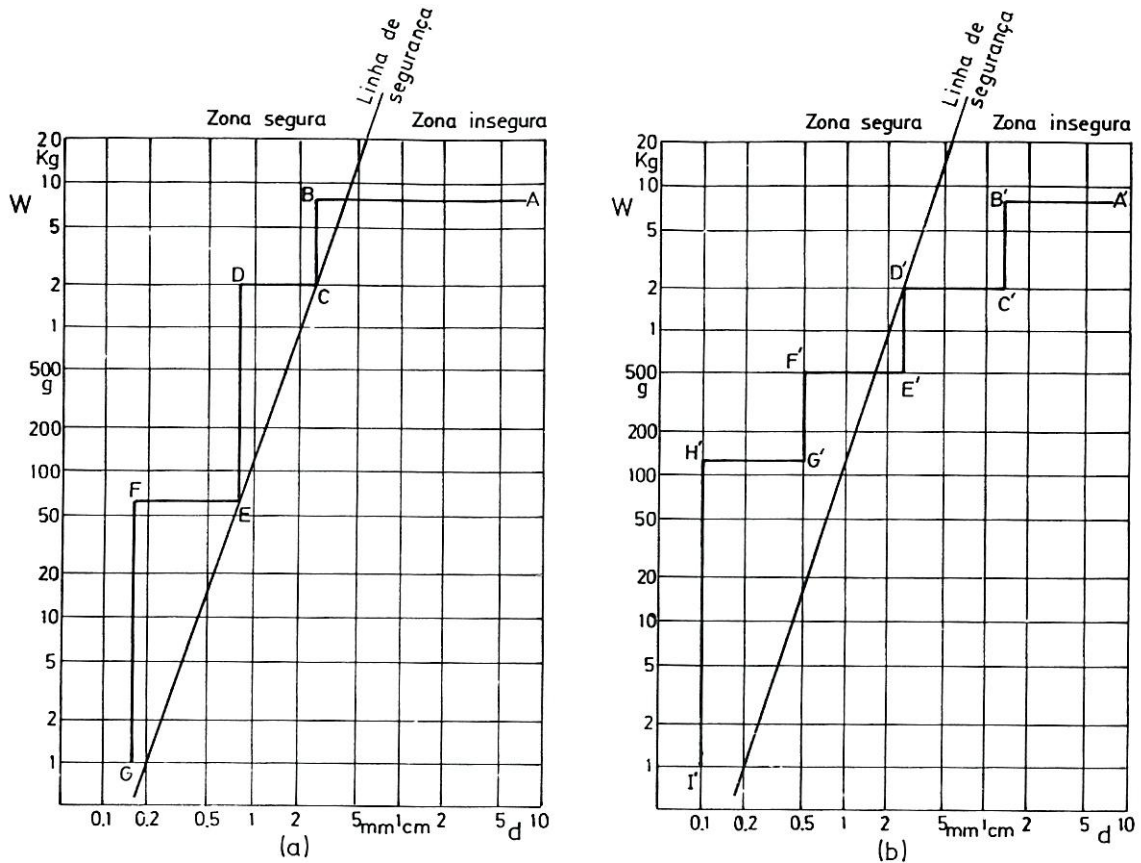


Figura 3.1 – Diagrama de redução da amostra/linha de segurança da amostragem : a) diagrama de amostragem seguro; b) diagrama de amostragem inseguro (Cunha, 1990).

Estas reduções têm que estar dentro de parâmetros aceitáveis ou seja com um erro inferior a 5%. O ideal é criar uma linha de segurança que divide o gráfico acima em duas partes assim de um lado da linha todas as reduções seriam com uma variação aceitável, enquanto que do outro lado ocorriam erros inaceitáveis. G_y fornece expressão matemática para essa linha, tal como:

$$M_0 = Kd^3 \tag{3.6}$$

$$K = 125000$$

Graficamente a relação massa da amostra (M) e o seu tamanho de partícula (d) é explicado pelos nos seguintes termos: (Charles J. Moon 2006)

1. Se a esquerda da linha de segurança M_0 for inferior a M , a variância S_0^2 será menor que S^2 o erro será aceitável.

2. Se a linha de segurança $M_0 = M$ e $S_0^2 = S^2$,

As técnicas de amostragem para a colheita de amostras são necessárias para se proceder ao controlo das características de um determinado lote de matéria-prima, as quais diferem entre si no caso de serem laboratoriais ou industriais.

Enquanto que os processos industriais de amostragem se normalmente encontram associados a processos contínuos, por outro lado, a amostragem laboratorial encontra-se geralmente relacionada com os processos descontínuos. O mesmo acontece com a amostragem de materiais depositados em parques, silos, torvas ou contentores.

Industrialmente, a frequência com que se deverá realizar a colheita de amostras depende da variabilidade da matéria-prima e do erro admissível; quanto mais frequente for a colheita de amostras mais exacta será a amostragem.

Amostragem por Enquartação: É uma técnica antiga cujo método é usado frequentemente na divisão de amostras de material. Consiste na colocação do material numa forma cónica com base radial e achatamento progressivo. Forma-se uma camada que posteriormente é dividida em quatro partes iguais através de dois cortes perpendiculares entre si, sendo recolhido para amostra dois quartos opostos.

Este método pode ser repetido várias vezes, dependendo da quantidade de material que se deseja recolher. Apesar da exactidão ser aumentada pelo esmagamento da amostra entre cada divisão, este método é muito dependente da capacidade do operador.

Amostragem por Quadrícula: Este método é similar ao anterior, sendo a única diferença, a formação de um quadriculado em toda a camada (após o achatamento), efectuado através de séries de cortes paralelos, perpendiculares entre si.

A colheita das amostras pode ser efectuada de forma aleatória ou regular. A colheita aleatória consiste na recolha de material de quadrados tirados à sorte, enquanto que a colheita regular, também denominada amostragem aleatória estratificada, é feita seleccionando um em cada grupo de quatro quadrados.

Os amostradores mais utilizados laboratorialmente são, o amostrador de Jones, ou os amostradores/ divisores rotativos. Existem outras técnicas de amostragem, tais como, sondas, padejamento, para além dos descritos anteriormente. No entanto, para qualquer um dos casos a quantidade de amostra a recolher será sempre calculada pelas regras de Pierre Gy.

3.1.3. Classificação Granulométrica

Um dos parâmetros mais importantes para a caracterização de materiais fragmentados é a distribuição do tamanho das partículas.

Industrialmente os principais objectivos da classificação granulométrica na industria mineralógica são:

- Limitar superiormente o calibre de alimentação na fragmentação a fim de não ser excedida a dimensão permitida pela boca dos aparelhos.
- Limitar inferiormente a distribuição da alimentação para aumentar a capacidade e a eficiência da fragmentação.
- Dividir os produtos de cominuição em lotes calibrados, em termos de calibres máximos e mínimos (classes granulométricas), para que os circuitos de concentração sejam alimentados de acordo com as suas características.
- Fornecer às industrias transformadoras a juzante produtos de granulometria bem definida, obedecendo às especificações requeridas (M. L. Cunha 1990).

O nível industrial e laboratorial a classificação granulométrica tem como técnicas a utilizar:

Crivagem: um dos métodos mais antigos para classificação granulométrica e é obtido através da passagem de uma quantidade conhecida de material através de sucessivos crivos: A partir da quantidade recolhida em cada crivo determina-se a percentagem de peso existente em cada fracção. A crivagem pode ser realizada em meio seco ou húmido, com os crivos sujeitos a agitação. Raramente a crivagem é efectuada para granulometrias inferiores de 38 μm , passando neste caso a referir-se ao este processo como sub-crivagem. Os métodos mais usados para granulometrias muito finas são a sedimentação, elutriação, microscopia e difracção por laser (Wills e Napier-Munn 2006).

- **Sedimentação:** é um método que tem por base o assentar sob a acção da força gravítica de um conjunto de partículas uniformemente dispersas num fluido, baseando a distinção granulométrica na sua velocidade de queda.
- **Elutriação:** trata-se de um método de classificação de partículas por meio de uma corrente de um fluido água ou ar, por exemplo.

As partículas são introduzidas numa coluna que as irá separar em duas fracções, as partículas que tenham uma menor velocidade de queda do que a velocidade de ascensão do fluido irão transbordar, ao passo que as partículas que tenham velocidade de queda superior irão assentar no fundo da coluna. As separações começam a ser

impraticáveis a baixo de 10 μm pois o material começa a aglomerar e as separações demoram muito tempo, mas esta noção de tempo pode ser reduzida com o auxílio de forças centrífugas, recorrendo a unidades de ciclones. (Wills e Napier-Munn 2006)

- Ciclonagem apresenta dois regimes de funcionamento consoante a pressão de injeção da polpa e a sua percentagem de sólidos. Percentagem dos sólidos, em peso : % $S_p = \frac{M_s}{M_p} \times 100$, em que M_s – massa do sólido e M_p – massa de polpa ($M = V \times \gamma$; γ – massa específica) (M. L. Cunha 1990).
 - Regime de hidroclassificação – com baixas pressões e elevadas percentagens de sólidos, forma-se um vórtice de ar, no eixo do ciclone, que provoca a saída do espessado sob forma de um jacto cónico. Corresponde a ciclones de aspecto largo e curto tanto mais largos e curtos quanto maior for o calibre de separação de partículas. A granulometria de separação pode ir de cerca de 1mm até poucas dezenas de μm .
 - Regime de espessamento – com elevadas pressões em geral, até 3kg/cm^3 e polpas bastante diluídas, o vórtice fica reduzido à zona do captador, provocando uma nítida diferenciação da polpa: muito espessa, com forma de jacto cilíndrico, na extremidade do cone e muito diluída na zona de transbordo. Os ciclones tem forma estreita e alongada, permitindo operar com calibres de separação muito finos – alguns μm ou, alternativamente, promover o espessamento de polpas muito diluídas.
- Microscopia: pode ser usada como um método absoluto de classificação granulométrica uma vez que é um método no qual as partículas são analisadas individualmente sendo observadas e medidas. A imagem de cada partícula e vista a duas dimensões, o tamanho é obtido comparando esta partícula com circunferências ou grânulos de dimensões previamente conhecidas. A microscopia é realizada em microscópios ópticos para partículas de calibre entre 0.8 e 150 μm e 0.001 μm com microscópio electrónico.
- Difracção por laser: neste método consiste na passagem de um feixe de raios laser por uma suspensão que circula em direcção a uma célula óptica, o laser é dispersado pelas partículas a detecção é efectuada pela medição da intensidade da luz num vasto leque de ângulos.

3.1.4. Flutuação

Os irmãos *Bessel* em 1877 foram os primeiros a usar a flutuação no seu processo de obtenção de minérios de grafite. (Fuerstenau, Jameson e Yoon 2007)

Desde então a flutuação é sem duvida uma das mais importantes e versáteis técnicas de processamento de minerais, que tem proporcionado a recuperação económica de minérios complexos e de baixo teor, que caso contrário teriam sido desprezados.

Flutuação é um processo de separação húmida na qual estão envolvidas três fases, nomeadamente os sólidos a serem separados, um líquido (normalmente água) e um gás (normalmente ar): Os materiais a flutuar devem ter superfícies hidrofóbicas e os materiais a manter na polpa deverão ter superfícies hidrofílicas, a fim de se alcançar ou a melhorar estas condições, existe uma panóplia de produtos químicos, como reagentes de flutuação, que são adicionados a polpa. Depois do tratamento com reagentes ou através de flutuação natural, é visível dentro da polpa de flutuação a diferença de propriedades superficiais entre os minérios, uma bolha de ar deve poder-se prender a uma partícula e erguê-la até à superfície da água, para tal há que ocorrer três etapas:

1. Imersão na água que atravessa a espuma
2. Interligação física entre partículas na espuma e as bolhas de ar.
3. União selectiva através de bolhas de ar através da diferença de propriedades da superfície.

Flutuação é quimicamente selectiva quanto às propriedades de superfície dos materiais, que serão recuperados por adesão às espumas, a sua drenagem ocorre com o controlo da estabilidade desta fase e é importante para alcançar uma separação adequada. A figura 3.2 representa uma célula de flutuação na qual essas três etapas se dão.

O agitador cria turbulência suficiente na fase de polpa a fim de promover a colisão de partículas e bolhas que resultam na união das partículas valiosas às bolhas e o seu transporte até a fase de espuma para recuperação. O processo só pode ser aplicado a partículas relativamente finas pois, se estas são muito grandes a adesão entre a partícula e a bolha será menor que o peso da partícula, e a bolha derrubará sua carga (Wills e Napier-Munn 2006).

Muitas pessoas envolvidas com a flutuação acreditam que as bolhas de gás são parte crucial de todo o processo, tendo sido publicado em 1928 um artigo que frisava a importância do tipo de gás a ser usado.

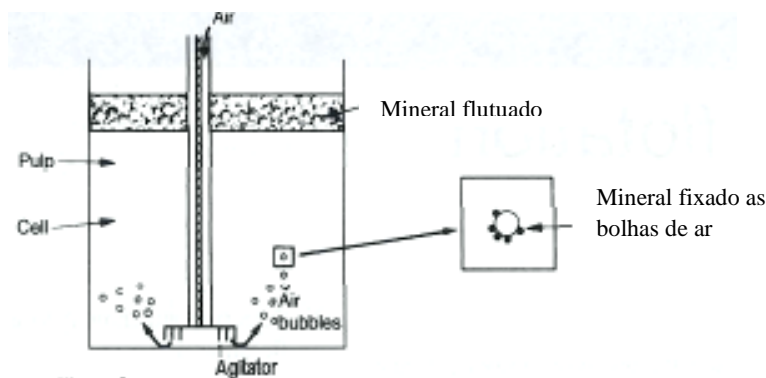


Figura 3.2 – Princípios de flutuação numa célula de flutuação mecânica. (Wills, et al., 2006)

Contudo, numa extensa investigação sobre os ângulos de contacto *Wark e Cox* (1934) ficaram deveras surpreendidos ao descobrirem que com um colector de etil xantato, o ângulo de contacto se mantinha constante e aproximadamente igual a 60° para uma vasta gama de gases tais como ar, oxigénio, hidrogénio, azoto, dióxido de carbono. Em 1950, *Plaksin* estudou extensivamente o efeito do azoto no processo de flutuação de variados minérios e em particular o efeito do oxigénio em água. O azoto é gás utilizado a nível industrial em células de flutuação, numa fase final de separação de concentrados de cobre-molibdénio, tendo como maior vantagem a redução do consumo de sulfureto de sódio (*Fuerstenau, Jameson e Yoon* 2007).

A função da fase de espuma é aumentar a selectividade global do processo de flutuação. Tal é alcançado por redução da recuperação de material hidrófilo para o fluxo de concentração, enquanto, preferencialmente se vai retendo o material hidrófobo.

A fase final de separação numa célula de flutuação é a fase de formação da espuma, sendo esta crucial na determinação do nível de recuperação do processo de flutuação.

As partículas dos materiais só podem prender-se às bolhas se estas tiverem carácter hidrófobo. Ao alcançar a superfície, as bolhas de ar só podem continuar a suportar as partículas de material se formar uma espuma estável, caso contrário, as bolhas rebentam e derrubarão as partículas de material caem. Para alcançar estas condições é necessário usar diversas combinações de reagentes de flutuação nomeadamente, moduladores e espumantes.

A actividade de uma superfície plana em relação aos reagentes de flutuação em água depende das forças que actuam nessa superfície. As forças que tendem a separar uma partícula de uma bolha são mostradas na figura 3.3.

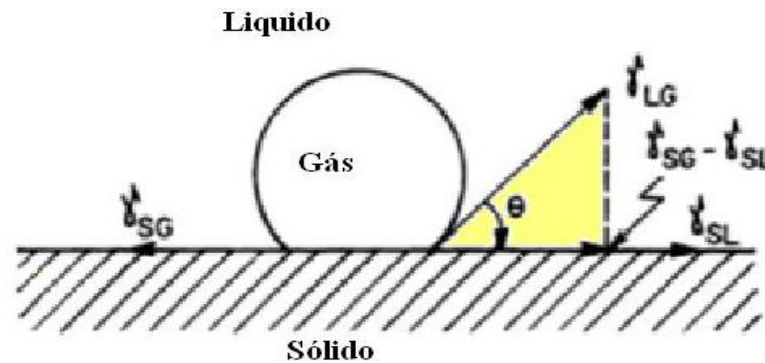


Figura 3.3 – Ângulo de contacto Θ entre uma bolha e uma partícula num meio aquoso (McKetta, 1993).

As forças elásticas conduzem ao desenvolvimento de um ângulo entre a superfície do material e a bolha. Em equilíbrio,

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (3.7)$$

onde γ_{SG} , γ_{SL} e γ_{LG} são, respectivamente as energias de superfície entre sólido e ar, sólido e água e água e ar, θ é o ângulo de contacto entre a superfície da partícula e a bolha de ar (McKetta 1993).

A força necessária para quebrar a interface partícula-bolha corresponde ao chamado trabalho de adesão, W_{SL} , e é igual ao trabalho necessário para separar a interface sólido-ar.

$$W_{SL} = \gamma_{LG} + \gamma_{SL} - \gamma_{SG} \quad (3.8)$$

Combinando com a equação anterior obtemos:

$$W_{SL} = \gamma_{LG} (1 - \cos \theta) \quad (3.9)$$

Assim, quanto maior o ângulo de contacto, maior será o trabalho de adesão entre partícula e bolha e, mais resistente será o sistema as forças de ruptura (McKetta 1993).

A hidrofobicidade de um mineral aumenta com o ângulo de contacto; materiais com um elevado ângulo de contacto são aerófilos, ou seja têm uma maior afinidade para o ar do que para a água. As condições de hidrofobicidade e de flutuabilidade são frequentemente usadas em conjuntos. Porém, hidrofobicidade recorre a uma característica termodinâmica, enquanto que a flutuabilidade depende das condições cinéticas e incorpora outras propriedades de partícula que afectam posteriormente a flutuação.

No seu estado natural os minerais, na sua maioria, não são hidrofóbicos sendo necessário acrescentar reagentes de flutuação à polpa. Os reagentes mais importantes são os colectores que apuram as propriedades hidrofóbicas e facilitando a união de bolhas. O espumante cria e mantém uma espuma abundante e razoavelmente estável. Em acréscimo, também são usados os chamados reguladores para controlar o processo de flutuação,

activando ou deprimindo a união partícula-bolha e/ou regulando o pH do sistema (Wills e Napier-Munn 2006).

Na flutuação industrial, a existência de ganga não desejada pode ser comum o que leva a que, raramente haja uma única fase de flutuação, sendo portanto, necessárias e exigidas frequentemente várias fases de flutuação de forma a alcançar uma qualidade economicamente aceitável de minério valioso no produto final.

3.1.5. Separação Magnética

A susceptibilidade magnética pode ser utilizada como parâmetro diferencial, cuja eficiência de separação dependerá principalmente das propriedades magnéticas e granulométricas da amostra, exercendo influência no tempo de resistência da amostra ao campo magnético, na liberação dos minerais presentes e as forças de gravidade e de fricção.

A classificação magnética dos materiais está dividida em três ramos se o material for repellido, trata-se de material diamagnético, se for atraído, trata-se de material paramagnético; e se a atracção for muito forte, com uma possível magnetização permanente desse material, ele é denominado ferromagnético. Na tabela 3.1 vemos a susceptibilidade magnética de alguns elementos e compostos existentes nas PCE's.

Os separadores magnéticos são classificados segundo são de alta ou baixa intensidade, podendo trabalhar em via seca ou húmida.

O Separator *Frantz Barrier* funciona com base na passagem de um fluxo de material através do campo magnético, dividindo-o em duas partes: magnéticos e não magnético.

Tabela 3.1 – Susceptibilidade magnética de alguns elementos e compostos à T=20°C (Nave, 2003).

Material	$\chi_m = K_m^{-1}$ (x 10 ⁻⁵)	Material	$\chi_m = K_m^{-1}$ (x 10 ⁻⁵)
Paramagnéticos		Diamagnéticos	
Óxido de ferro	720	Amónia	-2.6
Iron amonium alum	66	Bismuto	-16.6
Urânio	40	Mercurio	-2.9
Platina	26	Prata	-2.6
Tungsténio	6.8	Carbono	-2.1
Césio	5.1	Grafite	-1.6
Alumínio	2.2	Chumbo	-1.8
Lítio	1.4	Cloreto de sódio	-1.4
Magnésio	1.2	Cobre	-1.0
Sódio	0.72	Água	-0.91
Oxigénio (gás)	0.19		

O modelo LB-1 atinge elevados gradientes de campo magnético que possibilitam a separação de minerais fracamente magnéticos. De maneira simplificada o separador é

composto, por uma calha vibratória com inclinação variável, quer no sentido longitudinal quer transversal, localizada muito próxima entre dois magnetos permanentes de corrente regulável, que determinam a densidade de fluxo do campo magnético. A separação dos materiais é realizada em função da intensidade do campo magnético aplicado, conjugado com a inclinação lateral da calha, e da velocidade de escoamento das partículas dependente da sua inclinação longitudinal, da intensidade de vibração e da quantidade de material alimentado pelo funil. Os calibres aconselhados para os materiais a separar situam-se entre os 0,5mm e aproximadamente 0,04mm (Hess 1966).

3.2. Técnicas de Caracterização

3.2.1. Difracção de Raios-X

Os raios X são ondas electromagnéticas de comprimento de onda da ordem do 1Å. O seu comprimento de onda é, portanto, da ordem de grandeza do espaçamento dos átomos numa rede cristalina, este é um aspecto muito importante pois, torna possível a observação do fenómeno da difracção. No caso de um cristal, a difracção é feita pelos átomos da rede cristalina. A radiação difractada é, no entanto, mais intensa segundo determinadas direcções. A lei de *Bragg* estabelece essas direcções, utilizando simplesmente um princípio de interferência construtiva e pode ser representada na figura 3.4.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (3.10)$$

Em que :

n – Ordem de difracção; n= 1,2,3,....

d - distância entre camadas atómicas;

Θ – ângulo de incidência;

λ - comprimento de onda do feixe de raio-X incidente;

Se um feixe de raios-X, com determinada frequência, incidir sobre um átomo isolado, electrões desse átomos serão excitados, vibrarão com a frequência desse feixe incidente emitiram os raio X em todas direcções com a mesma frequência do feixe incidente(A. F. Padilha 1997).

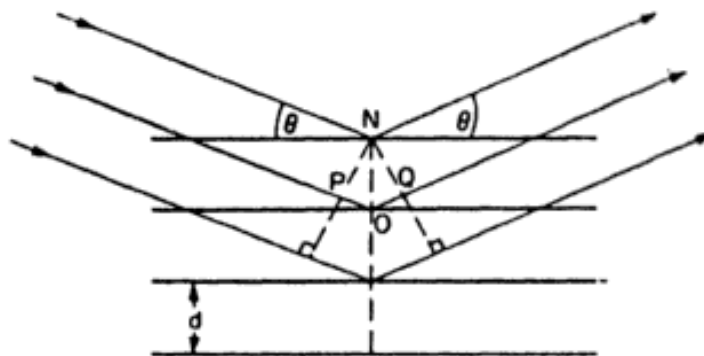


Figura 3.4 – Difração de um raios-X por um cristal (Padilha, 1997).

Quando os átomos estão regularmente espaçados (numa estrutura cristalina) e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem desse espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direcções e interferência destrutiva em outras (Padilha e Filho 1985).

Um padrão de raios-X surge nas direcções para as quais a lei de *Bragg* é satisfeita. Esta equação impõe condições muito restritas aos valores de λ e θ para ser satisfeita. Em geral, um feixe monocromático incidindo sobre um cristal não produz um padrão visível.

A forma de satisfazer a lei de *Bragg* para diversas direcções obtém-se fazendo variar o valor de λ ou de θ durante a experiência. A forma como estas condições são manipuladas é o que distingue os três principais métodos de difracção apresentados na figura 3.5:

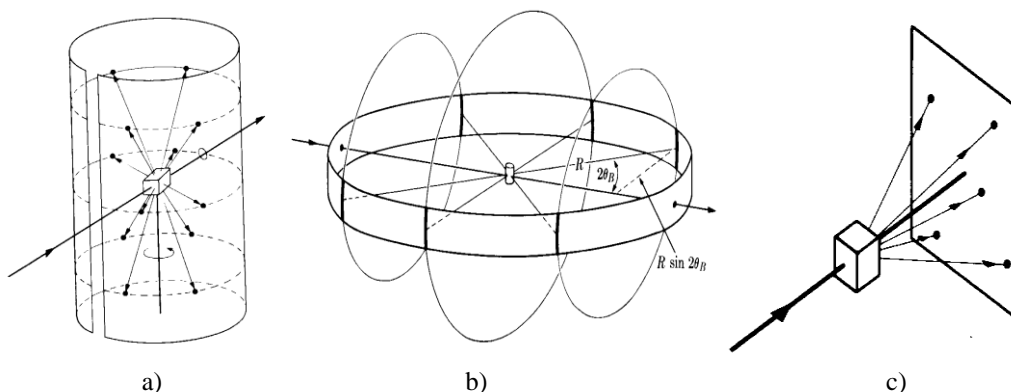


Figura 3.5 – Métodos de difracção de raios X: a) Cristal rotativo; b) Método de pó; c) Método de *Laue* (Dias, 1998/1999).

De entre os métodos de difracção de raios-X conhecidos, na tabela 3.2 efectua-se a sua comparação em termos de comprimento de onda da radiação e o ângulo por esta efectuada.

Tabela 3.2 – Comparação entre métodos de difracção raio X (Padilha, et al., 1985).

	λ	θ
Método do cristal rotativo	Constante	Variável
Método de pós (<i>Debye-Scherrer</i>)	Constante	Variável
Método de <i>Laue</i>	Variável	Constante

- No método do cristal rotativo, a amostra é posta a rodar, incidido sendo sobre ela um feixe de raios X monocromático. Durante a rotação o ângulo de incidência nos diversos planos atómicos vai variando. Sempre que a lei de *Bragg* é satisfeita um ponto será gravado numa película fotográfica contida num suporte cilíndrico colocado à volta da amostra. Através da posição dos pontos registados e da sua intensidade torna-se possível determinar a estrutura da célula unitária bem como as suas dimensões.
- O método dos pós consiste em fazer incidir o feixe de raios-X sobre um pó (aglomerado de microcristais). Dada a orientação aleatória dos diversos microcristais, a radiação incide em planos orientados segundo vários ângulos. De forma idêntica à anterior, sempre que a lei de *Bragg* é verificada, um ponto será gravado na película, dando origem a um conjunto de riscas. Das posições destas e das suas intensidades pode-se, uma vez mais, extrair informação sobre a rede unitária e sua dimensão.
- No método de *Laue* o cristal estará fixo, mas a banda contínua de radiação obtida no tubo de raios-X permite varrer vários valores de λ . Mais uma vez, sempre que a lei de *Bragg* for verificada um ponto será gravado numa película (Dias 1998/1999). Do conjunto de pontos gravados conseguir-se-á extrair informação sobre a estrutura da rede unitária da amostra utilizada. Dado não se conhecer exactamente o valor dos diversos comprimentos de onda correspondentes aos diversos pontos gravados na película, não se conseguirá obter informação sobre a dimensão da estrutura.

Os difratómetros de raios-X disponíveis no mercado são dominados pela geometria parafocal *Bragg-Brentano*; o arranjo geométrico básico pode constituir-se de um goniómetro horizontal (θ - 2θ) ou vertical (θ - 2θ ou θ - θ).

Para a geometria θ - 2θ , a rotação da amostra amostra (S) é efectuada com metade da velocidade angular (θ /passo) e o detector, move-se com velocidade angular (2θ /passo) sobre o eixo de modo a que a fonte, a superfície da amostra e o detector se encontrem sempre no círculo de focagem como ilustra a figura 3.6. O raio do círculo do goniómetro é fixo, apresentando iguais distâncias do tubo gerador de raios X à amostra e da amostra à fenda de

recepção (R) ($\overline{FA} = \overline{AR}$). O plano do círculo focal contém os raios incidentes e difractados, isto é, a fonte, a amostra e a fenda de recepção (Univercidade do Minho s.d.).

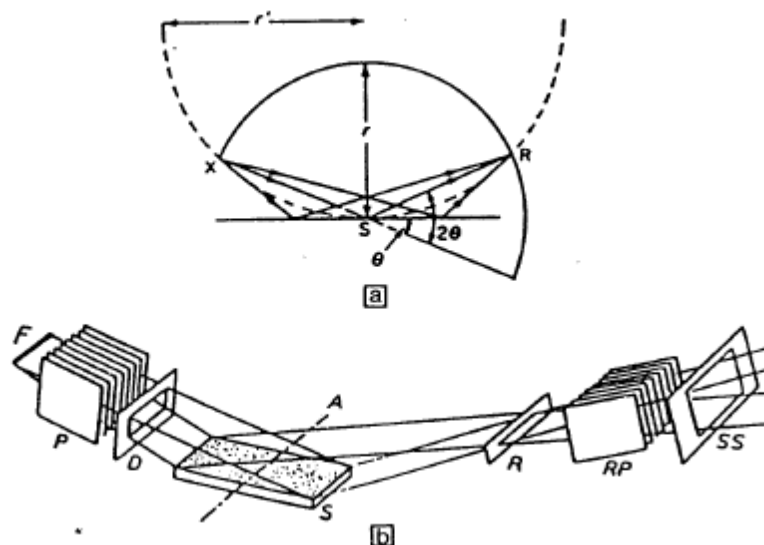


Figura 3.6 – Representação gráfica de um difractómetro de raios-X com círculo goniométrico vertical: a) Geometria de difractómetro; X – projecção do foco da ampola de raios X; S – amostra; R – fenda de recepção; r – raio do goniómetro; r' – raio do círculo de focagem para o ângulo de Bragg θ ; b) Esquema do sistema definidor do feixe; F – linha focal da ampola RX; P e RP – fendas de Soller verticais para limitar a divergência no plano horizontal; D – fenda de divergência; S – amostra; A – eixo de rotação; R – fenda de recepção; SS – fenda de convergência; $\overline{FA} = \overline{AR}$ (Cunha, 1990)

3.2.2. Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica analítica multielementar e não destrutiva usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Esta metodologia está baseada na produção e detecção de raios-X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com electrões, prótons, raios-X ou gama com energias apropriadas. (Silva, Nascimento Filho e Appoloni 2004)

Para provocar a emissão dos raios-X característicos, a excitação pode ser obtida de várias maneiras: excitação por partículas aceleradas como electrões, prótons ou iões, excitação por raios-X, partículas alfa, beta negativa ou raios gamas emitidos por rádio nucleídeos e por tubos de raios-X sendo o ultimo o mais utilizado actualmente.

Os raios-X incidentes excitam os átomos constituintes da amostra, que por sua vez emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração.

Estas energias são medidas por dois sistemas:

Dispersão por comprimento de onda (*FRX-DCO*), que se baseia na lei de *Bragg* expressão (3.10), utilizando cristais difractores, detectores proporcional e de cintilação [NaI(Tl)] acoplados a um goniómetro de alta precisão. O detector proporcional é utilizado para as medidas de raios-X de baixas energias e de cintilação para altas energias.

Dispersão por energia (*FRX-DE*), também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, que utiliza um detector de alta resolução, semiconductor de Si(Li), capaz de produzir impulsos eléctricos proporcionais as energias dos raios-X.

Ambos os sistemas permitem análises químicas multielementares, rápidas, não destrutivas, sem o uso de curvas de calibração individuais (por meio do método de parâmetros fundamentais), preparação simplificada de amostra e limites de detecção comparáveis às técnicas de absorção/emissão atómica (AES) e suas variantes (ICP/AES) (Scapin 2004).

O sistema *FRX-DCO* quando comparado com o *FRX-DE* apresenta maior sensibilidade. Como desvantagem, a necessidade de diversos cristais difractores que são caros, poderão constituir mais um modo de falha. e mecanismos complexos, tais como, goniómetro de alta precisão, dispositivos para os cristais difractores, colimadores, etc, o que resulta em equipamentos mais caros e conseqüentemente em ensaios com maior custo.

Com um instrumento *DCO* de alta resolução as correcções por sobreposição espectral não são exigidas para uma grande parte dos elementos e aplicações. A intensidade bruta para cada elemento pode ser determinada em uma única aquisição de dados.

O analisador *FRX-DE* foi projectado para detectar um grupo de elementos todos de uma vez, pelo que algum método de desconvolução deve ser utilizado para corrigir a sobreposição espectral são significativas quando comparadas com *FRX-DCO* e seram mais problemática em resoluções mais baixas.

3.3. Metodologias de Interpretação de Resultados

3.3.1. Planeamento Experimental

O planeamento de experiências tem sido usado a nível mundial desde o início dos anos 20 sempre com o objectivo da melhoria contínua dos produtos e dos processos existentes (Pereira 1998). Tal permite poupar imenso tempo e dinheiro, uma vez que acelera e agiliza a selecção da melhor combinação possível de todos os parâmetros que se tem ao dispor no fabrico ou na concepção dum determinado produto ou processo. O planeamento factorial de experiências (PFE) pode ainda permitir reduzir a variabilidade de um produto ou processo e incrementar a conformidade de um produto, ou seja, em suma melhorar o produto. O PFE produz melhores resultados quando usado nas fases iniciais do desenvolvimento dum produto, podendo ser usado tanto na simulação de modelos, como na construção de protótipos e na estruturação dos processos de fabrico, independentemente da fase de engenharia em que o produto ou processo se encontre.

Os factores controláveis (parâmetros, variáveis independentes) de um determinado processo são ajustados de forma a que sejam quantificadas as alterações correspondentes, sendo o ponto de partida para o tratamento dos dados e a obtenção da informação para o melhoramento e optimização do processo. Em geral a aplicação do planeamento de experiências inclui as seguintes fases distintas:

1. Indicação do problema e seu reconhecimento – normalmente na prática é difícil aperceber-se da necessidade de efectuar um planeamento de experiências.
2. Escolha dos factores controláveis e dos respectivos níveis de variação – o investigador deve escolher os factores a controlar, as respectivas restrições e os níveis entre os quais esses factores irão variar pela experiência, própria ou baseada em literatura. Para isto é necessário adquirir um conhecimento prévio do processo, combinando a experiência prática e os fundamentos teóricos e investigar todos os factores que possam ser significativos, evitando influências passadas.
3. Selecção da variável de resposta (variável dependente, resposta do sistema) – o investigador deve certificar-se de que essa variável fornece informação útil acerca do processo em estudo.
4. Escolha do desenho de experiência – neste ponto procede-se à escolha do tipo de PFE e/ou do número de experiências e réplicas a efectuar, assim como à selecção da ordem pela qual deverá realizar as experiências.

5. Realização do plano experimental – no decorrer das experiências é extremamente importante assegurar que tudo ocorre conforme planeado. Normalmente, nesta fase os erros de procedimento experimental destroem a validade da experiência em causa e, mesmo, do plano experimental total.
6. Análise de dados – para a análise de dados são utilizados os métodos estatísticos, tendo-se para o efeito utilizado o programa *Statistica 7.0*.
7. Conclusões e recomendações – as representações gráficas são úteis nesta fase, nomeadamente na apresentação de resultados.

3.3.1.1. Plano Factorial de Experiências

No planeamento factorial completo é seleccionado um número fixo de níveis para cada uma das variáveis independentes (factores) e efectua-se as experiências com todas as combinações possíveis desses factores, tendo como objectivo analisar os respectivos efeitos numa, ou mais variáveis dependentes (respostas).

À medida que o número de factores aumenta num planeamento factorial 2^k (2 níveis e k factores), o número de experiências necessárias para se estudarem todas as combinações aumenta rapidamente. Assim sendo, pode-se tornar necessário utilizar o Planeamento Factorial Fraccionado (PFF), a fim de estudar um grande número de factores com um número mínimo de experiências possíveis. Em geral, um PFF é representado por 2^{k-p} experiências, onde k representa o número de factores e p o número de geradores independentes (variáveis de interacção do PFE completo).

A “Relação de Definição” é formada em função desses p geradores e das suas interacções. Cada efeito encontra-se confundido com $(2p-1)$ efeitos. Um planeamento factorial fraccionado tem uma resolução R igual à palavra mais curta da “Relação de Definição”:

Resolução III: os efeitos principais não estão confundidos com outros efeitos principais, mas estão com interacções de dois factores, e interacções de dois factores também estão confundidas umas com as outras.

Resolução IV: os efeitos principais não estão confundidos nem entre si nem com interacções de dois factores estão confundidas umas com as outras.

Resolução V: tanto os efeitos principais como as interacções de dois factores não estão confundidos entre si, mas as interacções de três factores estão confundidas com as de dois factores.

Normalmente usam-se fraccionados com a mais alta resolução possível a fim de evitar que as interacções de ordem inferior estejam confundidas entre si.

3.3.1.2. Modelo Matemático

Um modelo de regressão pode ser considerado como multivariado ou modelo de regressão múltipla, quando o comportamento de Y é explicado por mais de uma variável independente X_1, X_2, \dots, X_n (caso dos modelos gerados neste trabalho).

A correlação entre as variáveis independentes e a variável dependente serve para avaliar os efeitos causados em Y , decorrentes das alterações introduzidas nos valores de cada variável X . Outro objectivo é a realização de previsões futuras sobre algum fenómeno da realidade por extrapolação dentro da região experimental das relações de causa efeito. Na análise de variância (ANOVA; na sigla inglesa) realizam-se testes estatísticos, que têm por objectivo avaliar a significância da regressão, através da verificação da existência de relação entre a variável dependente Y e os parâmetros (factores) da função de regressão.

Assim, após ajustar uma equação de regressão deve-se verificar a sua adequação, por meio de testes de hipóteses para os parâmetros do modelo, pressupondo inicialmente que os erros apresentam distribuição normal, ou seja, a equação estimada obtida (modelo matemático) apenas estabelece uma relação funcional, entre a variável dependente e as variáveis independentes, para representar o fenómeno em estudo. A simples obtenção da equação estimada não indica/certifica se a variação de cada um dos factores (variáveis independentes e/ou de interacção) influencia significativamente, ou não, a resposta do sistema (variável dependente).

Torna-se, pois necessário realizar testes estatísticos para avaliar a significância dos coeficientes estimados da equação de regressão – modelo matemático estimado.

Um dos testes que pode ser realizado para verificar tal facto é o teste F (teste de Fisher-Snedecor) de análise da variância.

De maneira formal, o teste de hipóteses para k níveis de um factor é estabelecido da seguinte forma, a distribuição F conduzirá a decisão de aceitar o rejeitar a hipótese nula, comparando o F observado com o F crítico, F_c , correspondente ao nível de significância α adoptado (com $F_{\alpha, (a-1), (N-a)gl}$) com $(a-1)$ e $(N-a)$ graus de liberdade.

Assim, calcula-se o quociente MS_B/MS_w entre a variância de cada factor e a do erro respectivamente. Valores de F_0 elevados implicam que $MS_B \gg MS_w$ e que a hipótese nula seja rejeitada. (Pereira 1998) , (Hardeo e Mohammed 2000) (Doncaster e Davey 2007)

A regressão linear múltipla é um dos tipos de regressão mais correntemente utilizados, pois é de obtenção simples e providencia uma relação funcional linear entre variáveis. O modelo matemático é expresso pela equação 3.11 (Silva e Coutinho 2002)

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \quad (3.11)$$

Em que $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$, são os coeficientes de regressão ajustados a partir dos dados experimentais, Y a variável dependente, X_1, X_2, \dots, X_k as variáveis independentes e ε o erro cometido.

Como $E(\varepsilon) = 0$, a função resposta para o modelo, é dada por:

$$E(Y) = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k \quad (3.12)$$

Em modelos com efeitos e interacção entre variáveis o efeito destas variáveis depende dos níveis dos factores independentes.

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{i1} + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1 X_2 + \varepsilon \quad (3.13)$$

Para o modelo de regressão linear, se não existisse nenhuma variação em torno da recta de regressão, ou seja, se todos os pontos estivessem sobre a recta estimada, o valor da soma dos quadrados do modelo (SSR) seria igual a zero. Mas, em geral, esta quantidade não é zero, uma vez que existe sempre uma componente aleatória e é importante que o valor de SSR seja muito próximo da soma total dos quadrados (SST). Neste raciocínio surge uma medida de precisão do modelo de regressão que é a razão entre o SSR e o SST, que é o coeficiente de correlação múltipla, R^2 , ou seja (Ogliari 2004):

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (3.14)$$

Assim o coeficiente de correlação múltipla, R^2 , mede a proporção da variação de Y que é explicada pela recta de regressão.

Este coeficiente é particularmente importante se a equação de regressão for usada para previsões. Neste caso, quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2 melhor. No caso em que $R^2=1$, todos os pontos observados situam-se, exactamente, sobre a recta de regressão e, portanto, o ajuste é perfeito dado que as variações de Y são totalmente explicadas (100%) pelas variações de X da função matemática especificada, não havendo desvios em torno da função estimada - modelo matemático ajustado. Por outro lado, se $R^2=0$, pode concluir-se que as variações de Y são exclusivamente aleatórias e a introdução da variável X no modelo não incorporará informação alguma sobre as variações de Y (Ferreira 2007/2008).

4. Aspectos Processuais

O tratamento experimental das PCE foi realizado segundo o procedimento exposto no fluxograma da figura 4.3, tendo as seguintes condições processuais:

- A figura 4.1 refere-se ao desmantelamento manual de cabos, condensadores, processadores, suportes e alguns materiais poliméricos de fácil remoção;

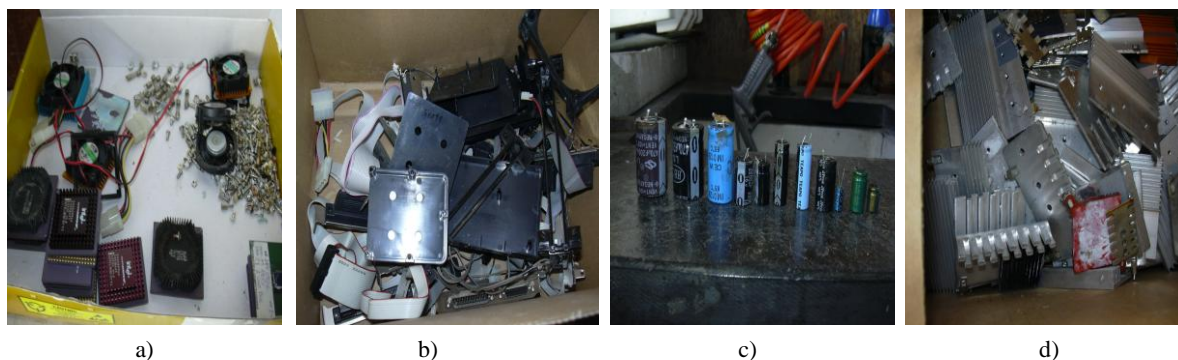


Figura 4.1– Desmantelamento das PCE utilizada; a) processadores parafusos e ventoinhas, b) materiais poliméricos e cabos, c) suportes d) suportes de alumínio.

- Cominuição com guilhotina de forma a obter fragmentos com tamanho aproximado de 2x2cm (figura 4.2), tamanho necessário para que houvesse fluidez na alimentação da etapa subsequente de cominuição com moinho de martelos;

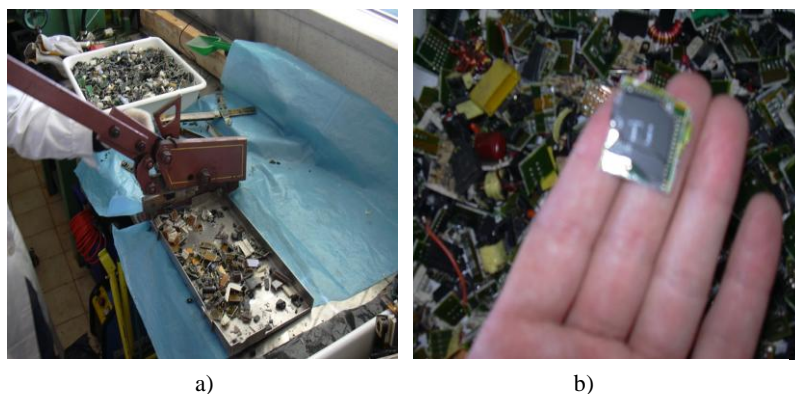


Figura 4.2– Cominuição com guilhotina; a) guilhotina, b) PCE com 2x2cm.

- Homogeneização dos fragmentos cortados com a guilhotina;
- Cominuição de 24 kg de material em moinho de martelos RETSCH SK 100 figura 4.4, dotado de um crivo com aberturas de 10mm, tendo como objectivo a redução de calibre das PCE;

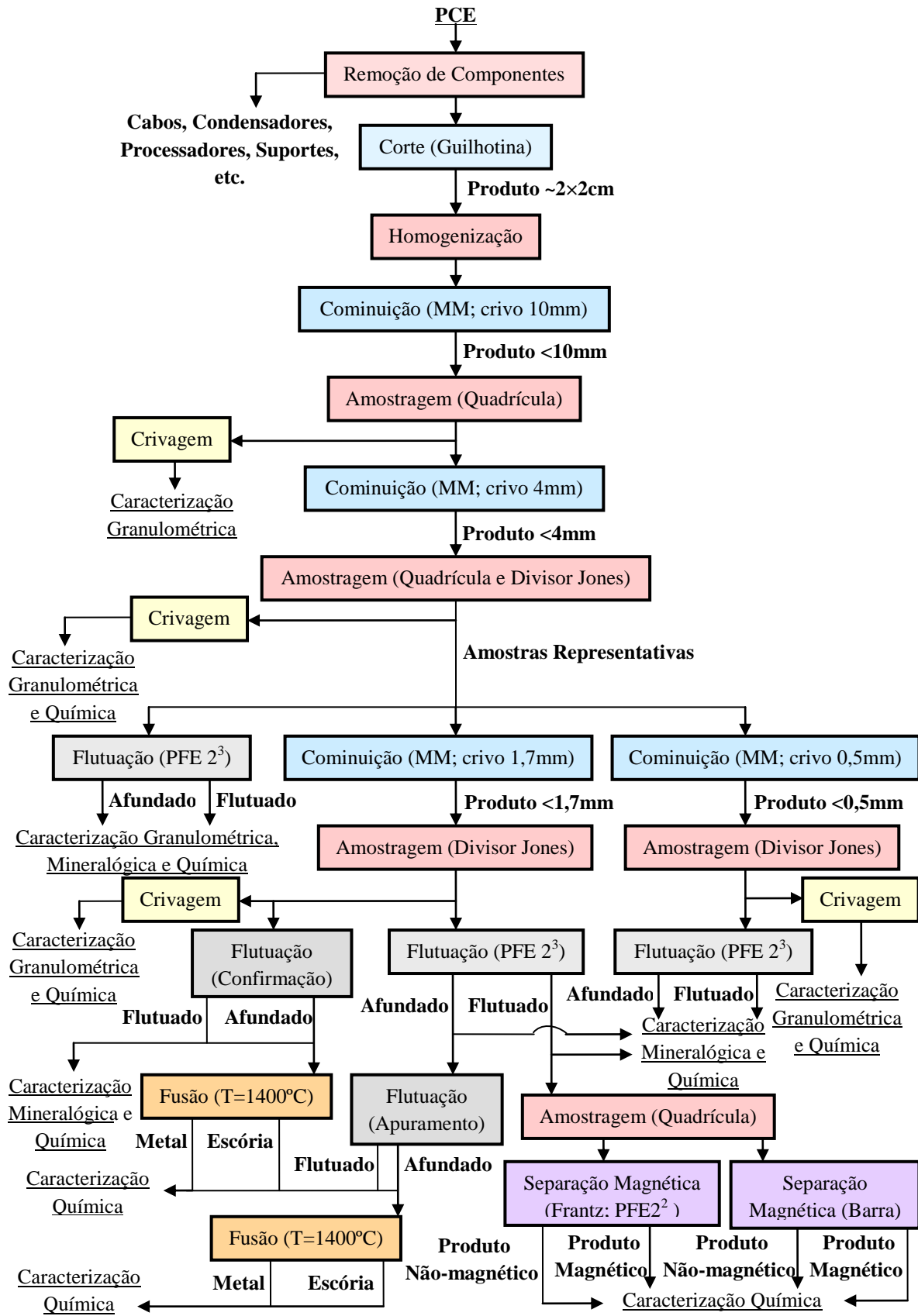
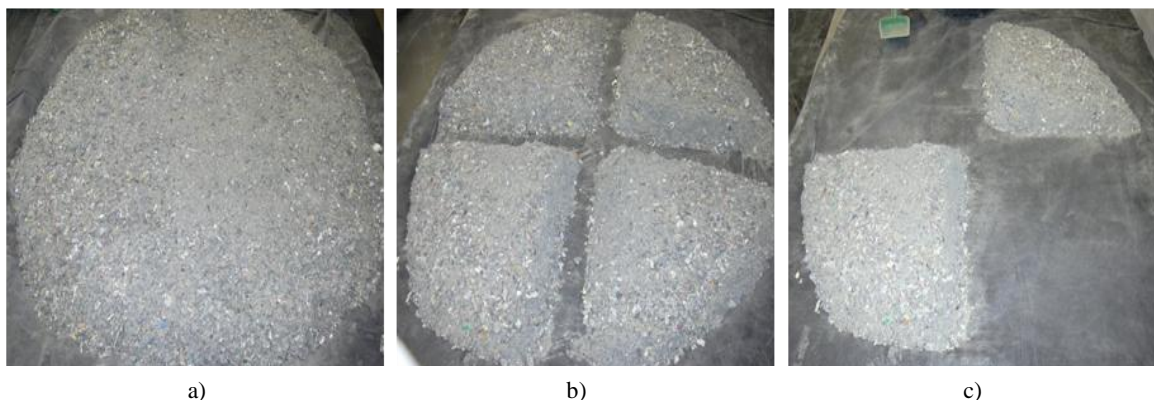


Figura 4.3– Diagrama de tratamento das PCE

- Amostragem por enquadração representada na figura 4.5, com vista à obtenção de amostras representativas do fragmentado <10mm;
- Crivagem com agitador electromagnético de peneiro RETSCH AS 200 digit (figura 4.6), programado para 15 minutos de agitação e com a série de crivos apresentada no tabela AII.1, do anexoII, foram usadas 4 amostras com cerca de 100g;



Figura 4.4 –Moinho de martelos RETSCH.



a)

b)

c)

Figura 4.5 – Amostragem por enquadração: a) Homogeneização; b) Enquadração; c) Remoção de dois extremos da enquadração.

- Cominuição com moinho de martelos RETSCH SK 100 com de um crivo de 4mm.
- Amostragem com divisor de Jones
- Crivagem com agitador electromagnético de peneiro RETSCH AS 200 digit, programado para 15 minutos de agitação e com a série de crivos apresentada na tabela AII.2, do anexoII, foram usadas 4 amostras com cerca de 87g .



Figura 4.6 – Agitador de peneiros RETSCH.

- Cominuição com moinho de martelos RETSCH *SK 100* com crivo de 1,7mm.
- Amostragem com divisor de Jones.
- Crivagem com agitador electromagnético de peneiro RETSCH *AS 200 digit*, programado para 15 minutos de agitação e com a série de crivos apresentada na tabela AII.3, do anexoII, foram usadas 4 amostras com cerca de 70g .
- Cominuição com moinho de martelos RETSCH *SK 100* com crivo de 0,5mm.
- Amostragem com divisor de Jones.
- Crivagem com agitador electromagnético de peneiro RETSCH *AS 200 digit*, programado para 15 minutos de agitação e com a série de crivos apresentada na tabela AII.4, do anexoII foram usadas 4 amostras com cerca de 50g .
- Os ensaios de flutuação foram efectuados segundo uma ordem pré-definida utilizando o seguimento da tabela de números aleatórios apresentada na tabela 4.1. Os ensaios de flutuação foram feita realizados em célula com a agitação mecânica regulada para 1200 Rpm, precedidos de condicionamento da polpa formada com a adição de 800 ml de água corrente.
- Nos ensaios de flutuação recorreu-se à utilização de planos factoriais de ensaios (P.F.E), sendo realizados sem introdução de quaisquer reagentes, numa perspectiva de avaliação da flutuabilidade natural das PCE fragmentadas – calibres: <4mm, <1,7mm e <0,5mm, respectivamente.

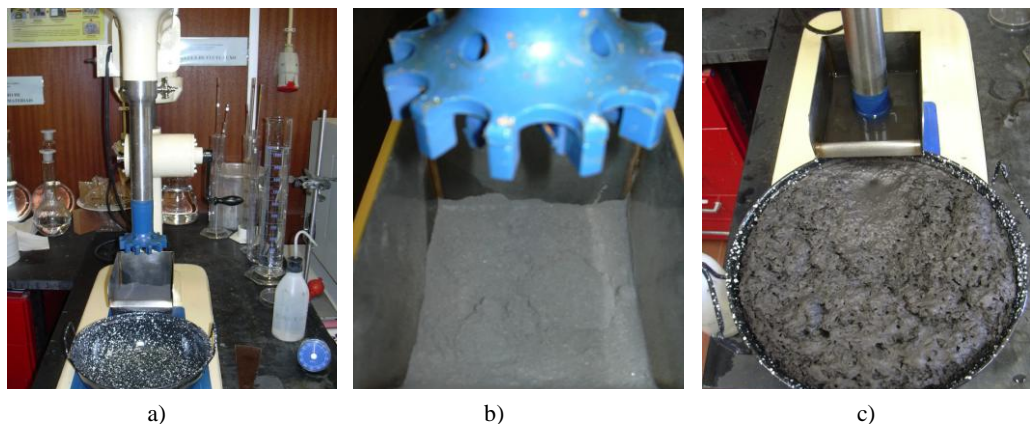


Figura 4.7 – Ensaio de Flutuação; a) Célula de flutuação; b) Material a flutuar; c) Produto flutuado.

A fim de estabelecer a matriz dos níveis codificados da tabela 4.3 cada um dos factores foi transformado através da aplicação da expressão:

$$X_i = \frac{\text{nível}(\text{alto ou baixo}) - \text{nível padrão}}{|\text{distância ao nível padrão}|} = \pm 1 \quad (4.1)$$

Tabela 4.1– Tabela de números aleatórios (Cunha, 2006/2007).

56	66	25	32	38	64	70	26	27	67	77	40	04	34	63	98	99	89	31	16	12	90	50	28	96
88	40	52	02	29	82	69	34	50	21	74	00	91	27	52	98	72	03	45	65	30	89	71	45	91
87	63	88	23	62	51	07	69	59	02	89	49	14	98	53	41	92	36	07	76	85	37	84	37	47
32	25	21	15	08	82	34	57	57	35	22	03	33	48	84	37	37	29	38	37	89	76	25	09	69
44	61	88	23	13	01	59	47	64	04	99	59	96	20	30	87	31	33	69	45	58	48	00	83	48
94	44	08	67	79	41	61	41	15	60	41	88	83	24	82	24	07	78	61	89	42	58	88	22	16
13	24	40	09	00	65	46	38	61	12	90	62	41	11	59	85	18	42	61	29	88	76	04	21	80
78	27	84	05	99	85	75	67	80	05	57	05	71	70	21	31	99	99	06	96	53	99	25	13	63
42	39	30	02	34	99	46	68	45	15	19	74	15	50	17	44	80	13	86	38	40	45	82	13	44
04	52	43	96	38	13	83	80	72	34	20	84	56	19	49	59	14	85	42	99	71	16	34	33	79
82	85	77	30	16	69	32	46	46	30	84	20	68	72	98	94	62	63	59	44	00	89	06	15	87
38	48	84	88	24	55	46	48	60	06	90	08	83	83	98	40	90	88	25	26	85	74	55	80	85
91	19	05	68	22	58	04	63	21	16	23	38	25	43	32	98	94	65	35	35	16	91	07	12	43
54	81	87	21	31	40	46	17	62	63	99	71	14	12	64	51	68	50	60	78	22	69	51	98	37
65	43	75	12	91	20	36	25	57	92	33	65	95	48	75	00	06	65	25	90	16	29	34	14	43
49	98	71	31	80	59	57	32	43	07	85	06	64	75	27	29	17	06	11	30	68	70	97	87	21
03	98	68	89	39	71	87	32	14	99	42	10	25	37	30	08	27	75	43	97	54	20	69	93	50
56	04	21	34	92	89	81	52	15	12	84	11	12	66	87	47	21	06	86	08	35	52	28	09	
48	09	36	95	36	20	82	53	32	89	92	68	50	88	17	37	92	02	23	43	63	24	69	80	91
23	97	10	96	57	74	07	95	26	44	93	08	43	30	41	86	45	74	33	78	84	33	38	76	73
43	97	55	45	98	35	69	45	96	80	46	26	39	96	33	60	20	73	30	79	17	19	03	47	28
40	05	08	50	79	89	58	19	86	48	27	98	99	24	08	94	19	15	81	29	82	14	35	88	03
66	97	10	69	02	25	36	43	71	76	00	67	56	12	69	07	89	55	63	31	50	72	20	33	36
15	62	38	72	92	03	76	09	30	75	77	80	04	24	54	67	60	10	79	26	21	60	03	48	14
77	81	15	14	67	55	24	22	20	55	36	93	67	69	37	72	22	43	46	32	56	15	75	25	12
18	87	05	09	96	45	14	72	41	46	12	67	46	72	02	59	06	17	49	12	73	28	23	52	48
08	58	53	63	66	13	07	04	48	71	39	07	46	96	40	20	86	79	11	81	74	11	15	23	17
16	07	79	57	61	42	19	68	15	12	60	21	59	12	07	04	99	88	22	39	75	16	69	13	84

Para o P.F.E foram utilizadas as seguintes variáveis de controlo e os níveis indicados na tabela 4.2

Tabela 4.2 – Níveis das Variáveis de controlo do P.F.E

Variáveis de controlo	Níveis		
	Baixo	Alto	Padrão
X ₁ – Tempo de flutuação (min)	5	10	7,5
X ₂ – Massa de Sólido (g)	50	250	150
X ₃ – Tempo de Condicionamento (min)	5	10	7,5

Os termos de interacção entre factores foi determinado linha a linha, pelo produto dos respectivos factores codificados, reflectindo assim as condições de ensaio do PFE 2³.

- Após cada ensaio de flutuação procedeu-se à filtração e secagem em mufla a uma temperatura de 70° dos produtos quer flutuado quer afundado.
- Cada produto de flutuação foi posteriormente retirado com a menor perda de material possível e etiquetado para análise.
- Após referida análise das condições de ensaio em que ocorriam melhores rendimentos de flutuação também foram efectuados dois ensaios de flutuação, um com vista ao apuramento do concentrado obtido no afundado outro com objectivos de confirmação dos resultados obtidos no PFE 2³.
- Os produtos dos ensaios de apuramento e confirmação dos resultados de flutuação, designadamente os afundados foram ainda sujeitos na uma operação de fusão à temperatura de 1400°C.

Tabela 4.3 – Matriz dos níveis codificados.

Nº SÉRIE	FACTORES						
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1
9	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0

- Após análise das condições de ensaio em que ocorriam melhores rendimentos de flutuação foi efectuado um plano de ensaio com vista ao apuramento dos resultados obtidos com base na separação magnética. Para tal foram realizados ensaios com um separador magnético *The Frantz® Magnetic Barrier Laboratory Separator, (Modelo LB-1)* figura 4.8, seguindo o sistema de operações descrito no manual do utilizador

(Instructions Frantz Low Field Control), para o produto flutuado do ensaio numero série 11. Além disso, também foram realizados ensaios de separação magnética com auxílio duma barra magnética para o produtos flutuado dos ensaios numero série 11 e 10.

- Para uma correcta análise por DRX compactaram-se amostras de produto de flutuação seleccionados e respectivo tal-qual com pressão entre 3 e 5Mpa, criando assim uma pastilha uniforme e de fácil manuseamento para uma leitura o mais correcta possível cada pastilha tem cerca de 0,77 g, tendo para isso, estas amostras sido retiradas através de enquartações sucessivas até se obter a quantidade desejada, mantendo sempre assim a homogeneidade da amostra.



Figura 4.8 – Equipamento de separação magnética: a) Aparelhagem de controlo; b) Separador magnético *Frantz® Magnetic Barrier*.

- Submeteram-se as amostras dos produtos de flutuação dos ensaios 1, 8 e 10 bem como os respectivos tal-qual, para cada um dos calibres em estudo, a uma análise de DRX (varrimentos angulares de $2\theta=25^\circ$ a $2\theta=85^\circ$ e a 25kV e 100mA), efectuada num aparelho *Siemens*, com ânodo rotativo de Cu e monocromador de filtro da radiação $K\alpha$, 25kV e 50mA apresentado na figura 4.9.
- A identificação das várias espécies foi realizada com o auxílio de um conjunto de fichas, que permitem a comparação das intensidades e respectivos ângulos 2θ a que aparece cada releção, do programa *PCPDFWIN v. 2.2*

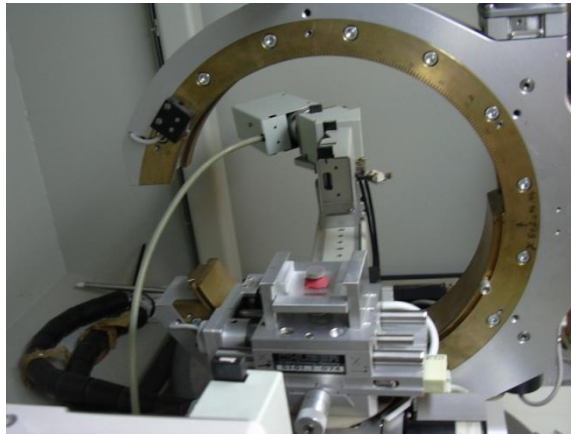


Figura 4.9 – Análise de DRX.

- Submeteram-se as amostras dos produtos de flutuação, dos produtos de fusão, dos produtos de separação magnética, bem como amostras dos produtos de cominuição, provenientes da classificação granulométrica, a análise por FRX, realizada num Espectrómetro de fluorescência de raios-X de dispersão por comprimentos de onda Axios (figura 4.10) 4.0 kW, 20-60 kV, 10-125 mA, detectores de cintilação e de fluxo, cristais analisadores LiF200, LiF220, PE002, Ge e PX1, máscara de 37mm, meio de hélio, com identificação e quantificação efectuada com programa de análise IQ+.

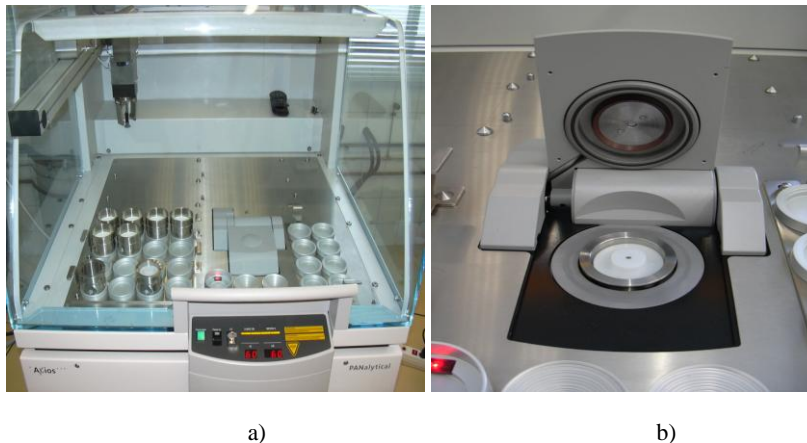


Figura 4.10 – Equipamento de FRX: a) Zona de colocação dos porta-amostras; b) Pormenor de um porta-amostras colocado para análise.

5. Tratamento e Análise dos Resultados

5.1. Estudo do Produto de Cominuição de Calibre < 10 mm

5.1.1. Caracterização Granulométrica do Produto de Cominuição <10mm

O estudo do produto fragmentado com calibre <10mm, produto intermédio da operação de cominuição, teve como base a sua caracterização granulométrica por crivagem, cujos resultados são apresentados na tabela AII.1 anexo II.

Na figura 5.1 ilustram-se os histogramas das quatro amostras deste produto de cominuição, que foram submetidas a crivagem.

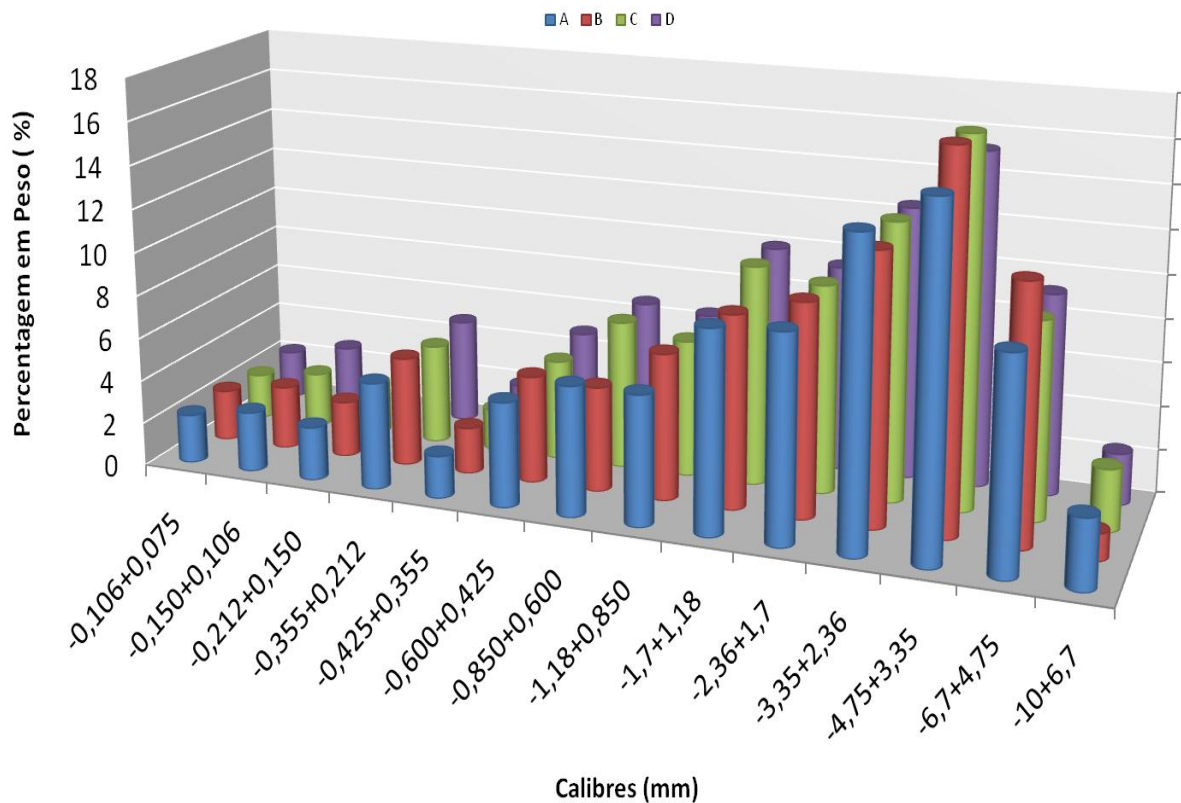


Figura 5.1- Histograma da classificação granulométrica das PCE fragmentadas – calibre < 10mm

Desta figura pode concluir-se que a classe granulométrica mais frequente é a de -4,75+3,35mm.

A figura 5.2 ilustra a distribuição granulométrica do mesmo produto de cominuição (tabela AII.1 anexo II), em termos de curvas cumulativas inferiores, na qual se observa uma boa homogeneização de resultados entre as quatro amostras.

Uma vez que se trata de quatro amostras distintas retiradas do produto cominuído, em que não ocorre variação significativa da distribuição, pode desde já acrescentar-se que as amostras colhidas denotam que foi efectuada uma amostragem representativa.

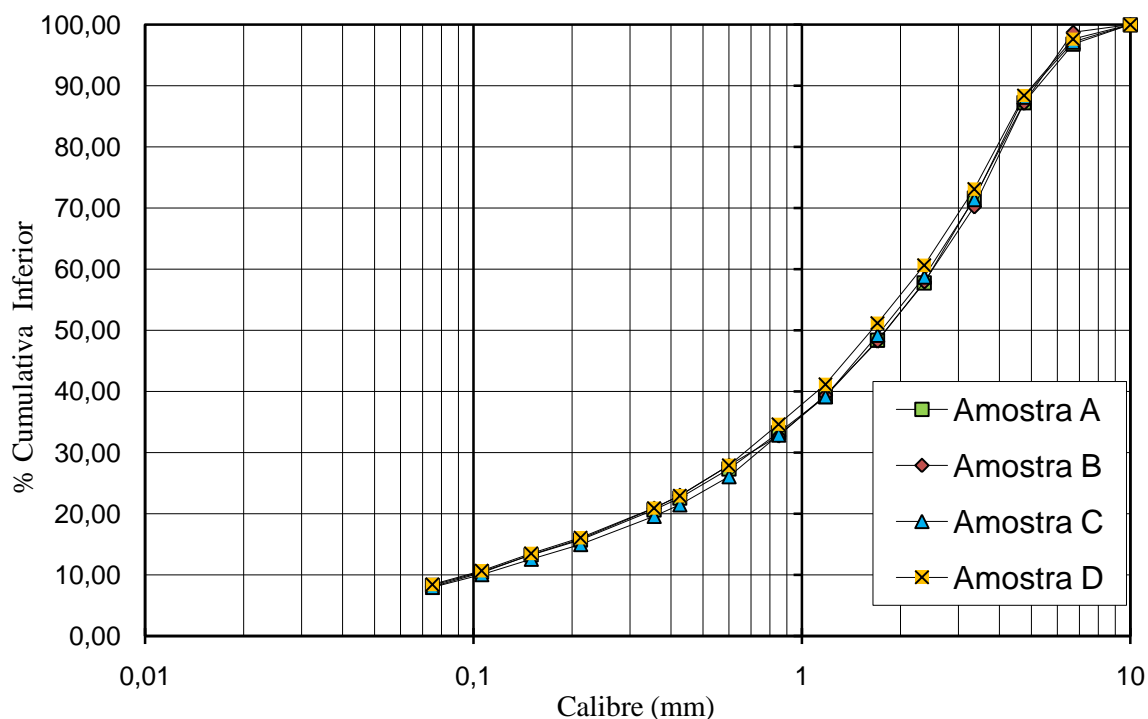


Figura 5.2 - Percentagem cumulativa inferior do produto de cominuição de calibre <10 mm.

Da figura 5.2 também se conclui que o calibre médio a 80%, $\bar{\Phi}_{80}$, do produto de cominuição com granulometria <10mm é igual a 4,078 mm, encontrando-se os valores individuais no interior do intervalo de confiança a 95% de $3,98 \leq \mu \leq 4,17$ (μ valor médio; e expressões AII.1 a AII.3 da tabela AII.56 anexo II).

Como complemento destes resultados pode ainda referir-se que na primeira etapa de cominuição (com crivo de 10mm) as razões de fragmentação aparente e a 80% são respectivamente da ordem de 2 e 4,9, conforme valores apresentados na tabela. AII.6 e calculados por intermédio das expressões AII.4 e AII.5 do anexo II.

5.1.2. Amostragem do Produto de Cominuição <10mm

Para o estudo da amostragem do produto de cominuição <10mm utilizaram-se os valores obtidos na análise granulométrica e as expressões (3.2) e (3.4). Através da expressão (3.4) foi calculado o calibre médio das partículas ($d\alpha$) para a classe granulométrica mais grosseira ($d\alpha_{max} = 10\text{mm}$ e $d\alpha_{min} = 6,7\text{mm}$).

Para o cálculo da variância do erro fundamental foi necessário determinar a massa volúmica média das partículas do lote, valores esses determinados pelo método do picnometro de hélio e apresentados na tabela AII.5 anexo AII. A média da massa total das amostras (93g) bem como a média da fracção estimada a variância e o respectivo intervalo de confiança são apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1- Estudo da análise granulométrica para calibres <10mm

Calibres	Massa (M)	Massa média (μ)	$d_a^3 = \frac{d_a^3 \max + d_a^3 \min}{2}$	$S^2 = \frac{f \rho d_x^3}{M} \left(\frac{1}{m_a} - g - 2 \right)$	S	Intervalo de confiança 95%
<10mm	98,0	93	0,6505	0,3600	0,6000	$92,045 \leq \mu \leq 93,955$
	89,6					
	95,5					
	88,9					

Verifica-se que a variância do erro fundamental é igual a 0,3600 e que a massa média das amostras, μ , se encontram no interior do intervalo de confiança a 95%.

5.2. Caracterização dos Produtos de Cominuição de Calibres < 4, <1,7, <0,5mm

Os produtos de cominuição de calibres <4mm, <1,7mm e 0,5mm constituem a alimentação (tal-qual, TQ) das fracções de concentração ou separação, que se encontram a juzante no diagrama de tratamento das PCE.

A caracterização conjunta é a montante do estudo em separado de cada um destes produtos torna-se importante, visto que vai contribuir para justificar a opção tomada de determinar, ensaio a ensaio de concentração o teor em metal reconstituído do TQ da alimentação, desprezando o valor médio calculado para cada um.

5.2.1. Caracterização por Difrração de Raios X dos Produtos de Calibres <4, <1,7, <0,5mm

A caracterização por DRX foi efectuada em amostras retiradas dos diversos TQ da alimentação. Na figura 5.3 podem observar-se os respectivos espectros de DRX.

A identificação dos compostos presentes revelou a existência de: Estanho (Sn); Cobre (Cu); Óxido de Cobre (CuO); Chumbo (Pb); Alumina (Al₂O₃) e Ferro (Fe) em todas as amostras.

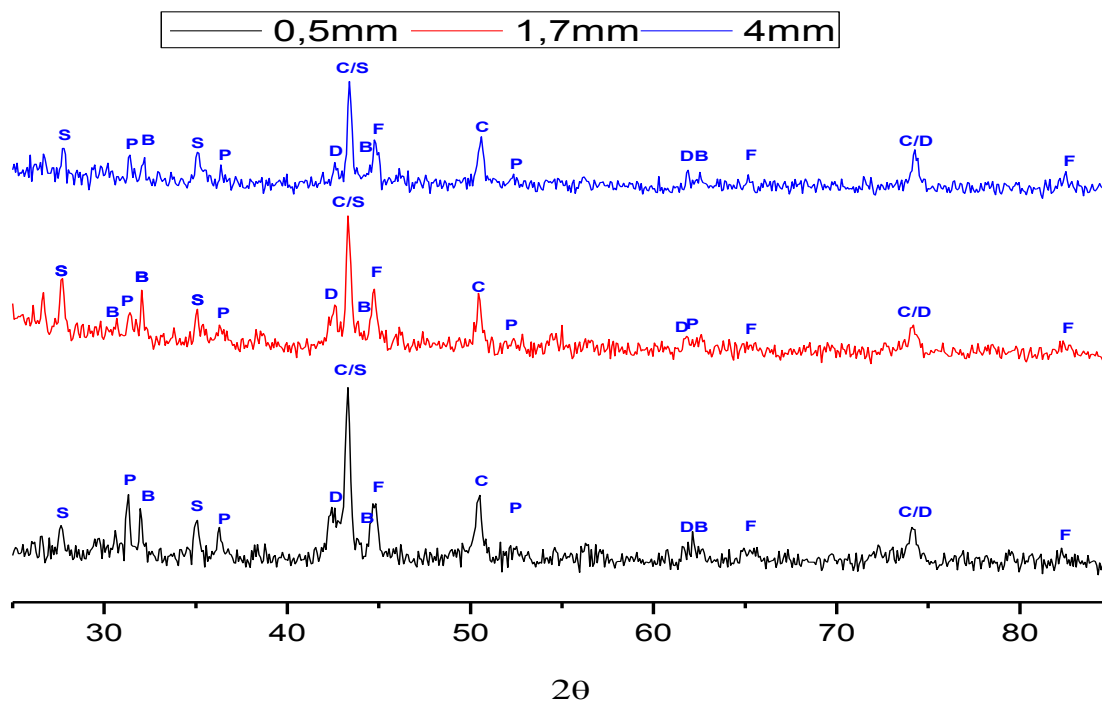


Figura 5.3 - Espectro de DRX das amostras de TQ de calibres <4mm, <1,7mm e <0,5mm: B) Estanho(Sn); C) Cobre (Cu); D) Oxido de Cobre (CuO); P) Chumbo (Pb); S) Alumina (Al₂O₃); F) Ferro (Fe).

Estes ensaios demonstram uma variação significativa na intensidade das riscas identificadoras dos diferentes compostos, existentes nas PCE. Com efeito, a intensidade destas riscas aumenta à medida que o calibre da amostra diminui, ou seja, os picos crescem coma a intensificação da cominuição a que corresponde um acréscimo de exposição das partículas fragmentadas.

5.2.2. Caracterização Química por FRX dos Produtos de Calibres <4, <1,7, <0,5mm

Os resultados de caracterização química por FRX/DCO/IQ+ e o respectivo cálculo estatístico é apresentado na tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Análise química dos diferentes calibres – TQ

					Média			Desvio padrão			Variância			Intervalo de confiança de 95 %		
	Ensaios	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
	4 mm	1	20	15	25	20	15	24	2,6	1,1	1,5	1,6	1,0	1,2	$18 \leq \mu \leq 22$	$14 \leq \mu \leq 16$
2		22	16	25												
3		22	15	25												
4		18	14	25												
5		19	15	24												
6		20	17	22												
1,7 mm	1	16	21	23	16	21	24	0,40	1,1	1,1	0,63	1,0	1,0	$15 \leq \mu \leq 17$	$19 \leq \mu \leq 22$	$23 \leq \mu \leq 25$
	2	16	21	22												
	3	17	20	25												
	4	16	20	24												
	5	15	19	24												
	6	16	22	24												
0,5 mm	1	16	31	16	16	31	16	0,17	1,1	0,3	0,41	1,0	0,55	$15 \leq \mu \leq 16$	$30 \leq \mu \leq 32$	$15 \leq \mu \leq 16$
	2	16	33	16												
	3	15	32	15												
	4	16	31	15												
	5	16	30	16												
	6	16	31	15												

Através do estudo da caracterização química dos tal-qual de cada calibre estudado verifica-se que existe representatividade da amostragem, uma vez que em geral os valores da análise química dos seis ensaios efectuados se encontram no interior do intervalo de confiança a 95%.

De facto, somente os valores das análises químicas do Br, no segundo ensaio para o calibre <1,7mm, e do Cu, no segundo ensaio para o calibre <0,5mm, não se encontram no interior dos respectivos intervalos de confiança a 95%.

Este estudo preliminar demonstra que para a minimização dos erros torna-se conveniente o uso de valores reconstituídos para os teores do TQ das alimentações nos cálculos subsequentes, em virtude da variabilidade não desprezável dos valores obtidos entre calibres para as análises químicas das várias amostras.

Esta variabilidade entre calibres veio, mais uma vez, confirmar a importância da exposição das partículas fragmentadas neste tipo de caracterizações.

5.3. Estudo do Produto de Cominuição de Calibre < 4 mm

5.3.1. Caracterização Granulométrica do Produto de Cominuição <4mm

O estudo do produto fragmentado com calibre <4mm foi iniciado pela sua caracterização granulométrica por crivagem. Estes resultados estão listados na tabela AII.2 do anexo II. A figura 5.4 apresenta os histogramas das quatro amostras deste produto de cominuição, que foram sujeitas a crivagem.

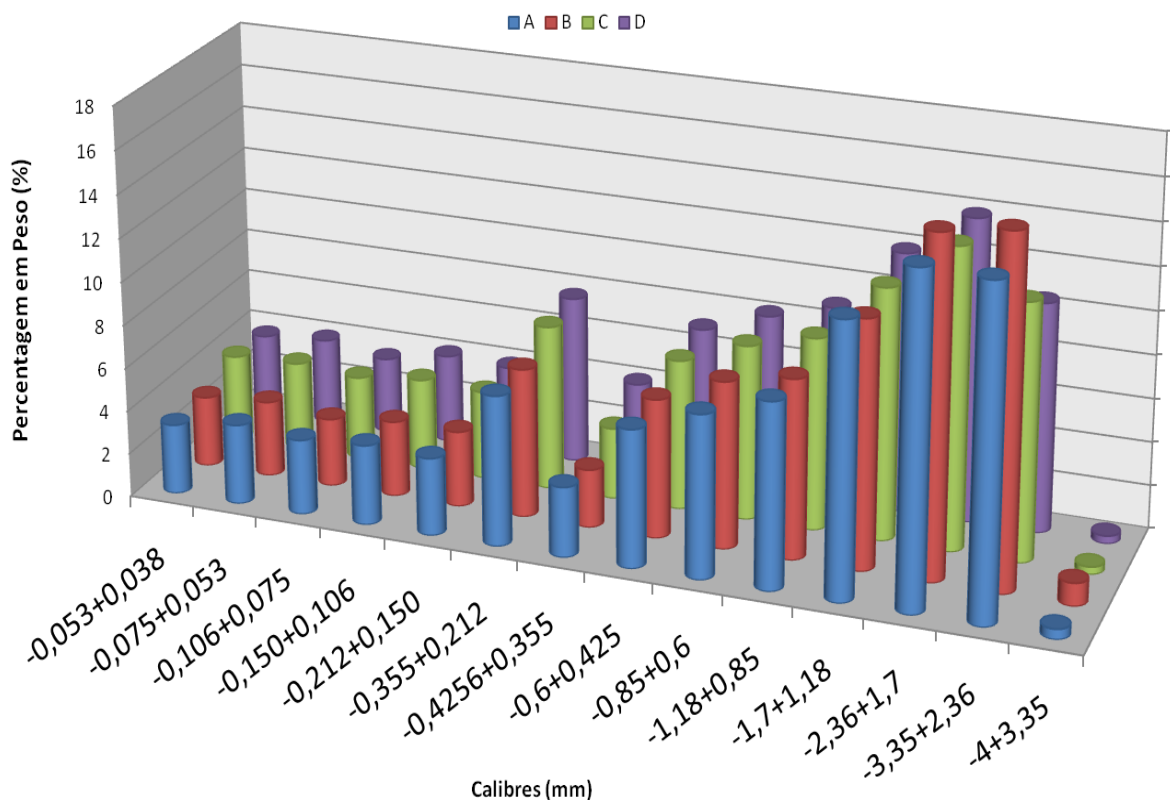


Figura 5.4 - Histograma da classificação granulométrica das PCE fragmentadas – calibre < 4mm.

As classes granulométricas frequentes situam-se na zona contígua aos calibres mais grosseiros, isto é, nas fracções: -3,35 +2,36, -2,36 +1,70 e -1,70 +1,18.

Na figura 5.5 observa-se a distribuição granulométrica do produto da segunda etapa de fragmentação (com crivo de 4mm), onde também se constata uma amostragem bastante representativa, apesar de ocorrer uma leve variação entre as amostras A e B e as amostras C e D.

O estudo estatístico do produto de cominuição de calibre <4mm (tabela AII.6 do anexoII) comprova que o $\bar{\Phi}_{80}$ das quatro amostras é igual a 2,088mm, e que os valores individuais se encontram no intervalo de confiança a 95%: $1,85 \leq \mu \leq 2,33$ mm.

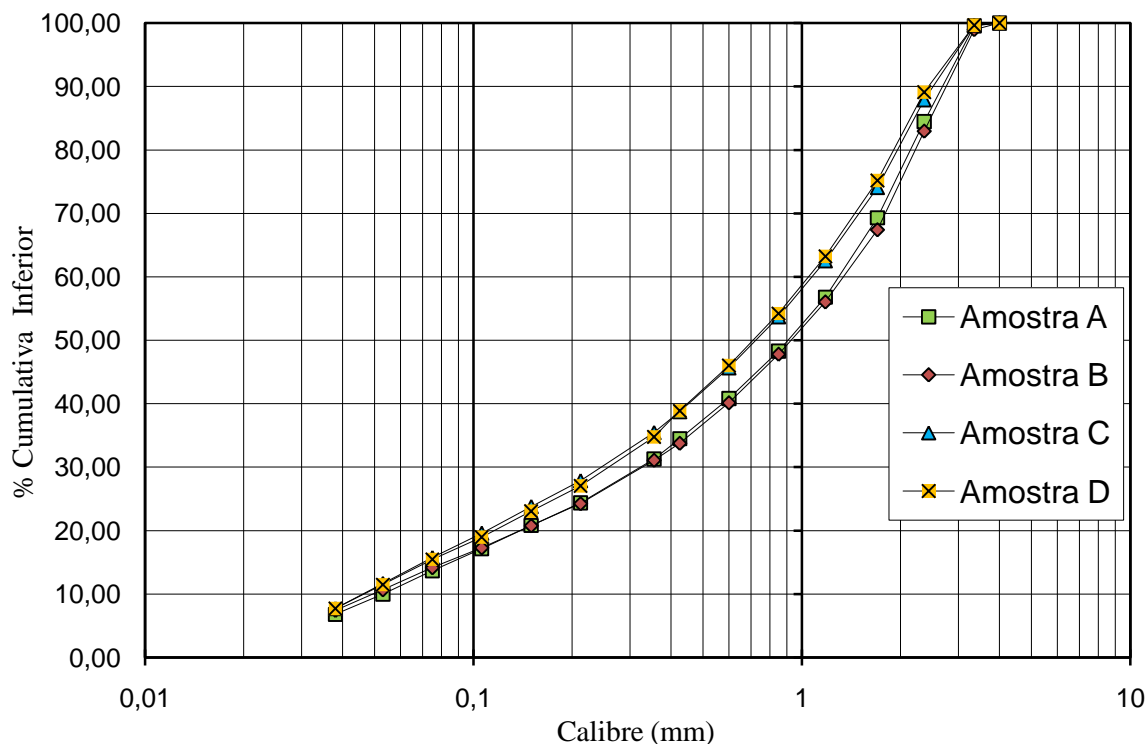


Figura 5.5 – Percentagem cumulativa inferior do produto de cominuição de calibre <4 mm.

Neste caso, as razões de fragmentação aparente e a 80% são da ordem de 2,5 e 1,95, respectivamente.

5.3.2. Amostragem do Produto de Cominuição <4mm

Para o estudo da amostragem do produto de cominuição <4mm utilizaram-se os valores obtidos na análise granulometria e as expressões (3.2) e (3.4). Através da expressão (3.4) foi calculado o calibre médio das partículas ($d\alpha^3$) para a classe granulométrica mais grosseira ($d\alpha_{max} = 4$ mm e $d\alpha_{min} = 3,35$ mm).

Para o cálculo da variância do erro fundamental foi necessário determinar a massa volúmica média das partículas do lote, valores esses determinados pelo método do picnómetro de hélio e apresentados na tabela AII.5 anexo AII. A média da massa total das amostras (86,725g), bem como a média da fracção estimada a variância e o respectivo intervalo de confiança são apresentados na tabela 5.3.

Verifica-se que a variância do erro fundamental é igual a 0,13565 e que a massa média das amostras, μ , se encontram no interior do intervalo de confiança a 95%.

Tabela 5.3 - Estudo da análise granulométrica para calibres <4mm

Calibres	Massa (M)	Massa média (μ)	$d_a^3 = \frac{d_a^3 \max + d_a^3 \min}{2}$	$S^2 = \frac{f_p d_x^3}{M} \left(\frac{1}{m_a} - g - 2 \right)$	S	Intervalo de confiança 95%
<4mm	87,00	86.725	0,050798	0,13565	0,36831	$86,139 \leq \mu \leq 87,311$
	86,02					
	88,3					
	85,4					

5.3.3. Concentração por Crivagem do Produto <4mm

A possibilidade de concentração das espécies numa ou em diversas classes granulométricas foi avaliada por conjugação dos resultados de crivagem e de rendimento em bromo (elemento poluente) e cobre e ferro (metais a reciclar), por classe granulométrica.

A figura 5.6 apresenta em termos de percentagem cumulativa inferior os rendimentos em Br, Cu e Fe para cada fracção granulométrica calculados através da expressão (5.1) e apresentados na tabela AIII.1 do anexoIII.

$$\eta = \frac{M_m}{T_t} \times 100 \quad (5.1)$$

Em que:

M = Massa para elemento no calibre

m= % elementar no calibre

T= Massa total

t = % elementar para o total

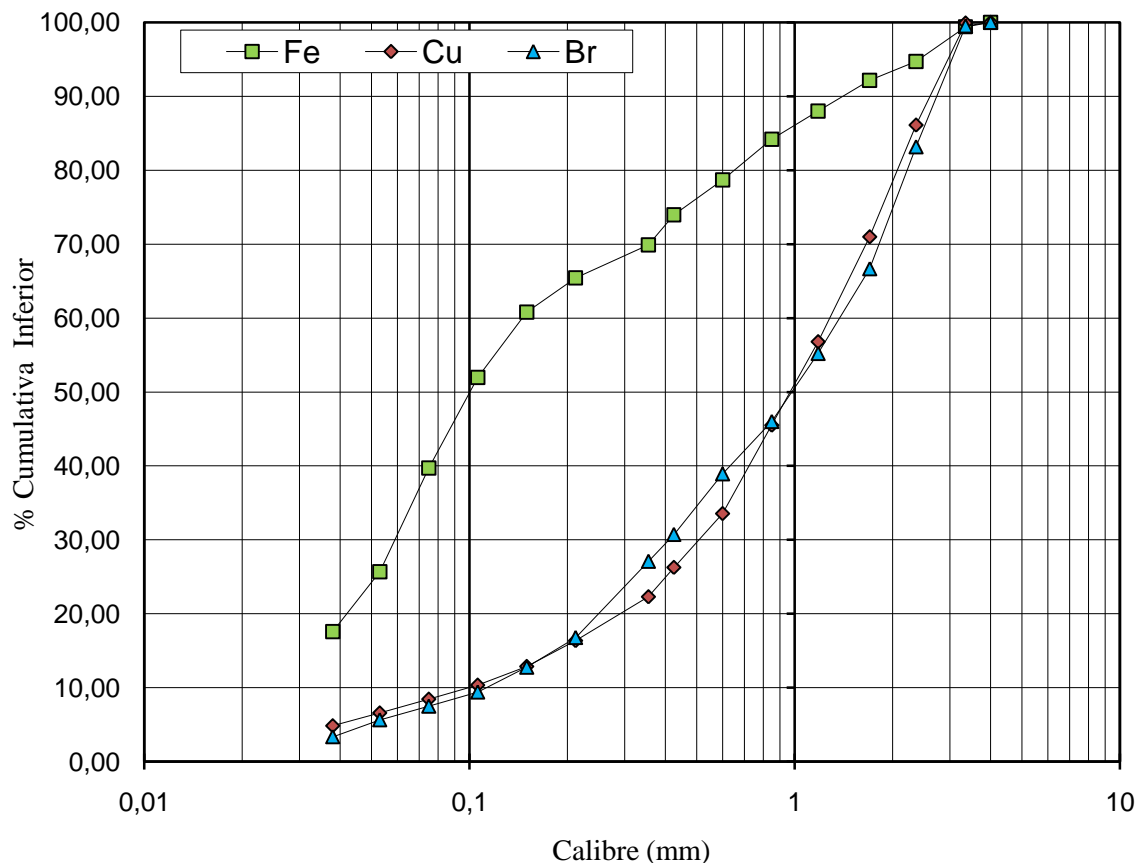


Figura 5.6 – Percentagem cumulativa inferior do produto de concentração <4mm elemento químico.

A distribuição da concentração, revelada pelas curvas cumulativas inferiores dos três elementos químicos, demonstram que 80% do Br e Cu existentes nas PCE encontram-se na fracção granulométrica inferior a cerca de 2mm, enquanto o Fe se desloca para calibres inferiores a 0,7mm. Deste modo, pode concluir-se que não ocorre separação significativa de qualquer dos elementos químicos considerados, numa única ou em várias fracções granulométricas, que permitam realizar alguma etapa de concentração por crivagem.

5.3.4. Concentração por Flutuação Natural do Produto <4mm

5.3.4.1. Plano Factorial de Experiências do Produto <4mm

Para se obter os modelos matemáticos que melhor representam os resultados de flutuação natural em célula, obtidos pela realização do PFE 2^3 (tabela 4.3), procedeu-se ao cálculo dos coeficientes dos modelos lineares e aos testes de hipóteses de significância dos efeito dos factores baseado no cálculo do estatístico t –*Student*, através do programa *Statistic*

7.0, tendo por base os rendimentos em Br, Cu e Fe para cada produto de flutuação, calculados pela expressão (5.1) (tabela AIV.1 do anexo IV). Estes cálculos foram efectuados com os valores reconstituídos para o teor da alimentação, uma vez que se comprovou a existência da variabilidade não desprezável nos resultados de caracterização entre calibres (vide parágrafos 5.2.1 e 5.2.2), muito embora os valores médios da análise química das quatro replicações realizadas no nível padrão se encontrem no interior do intervalo de confiança a 95 % (tabela AIV.5 anexo AIV), reflectindo um reduzido erro experimental na realização dos ensaios do PFE.

É de salientar que todos os modelos que possam vir a ser considerados adequados, estão directamente relacionados com o produto flutuado, mas como nesta operação a alimentação é repartida entre dois produtos: flutuado e afundado, estes modelos funcionam como espelho quanto aos coeficientes dos factores para o afundado.

Na tabela 5.4 são apresentados os valores estimados dos coeficientes dos modelos lineares e dos testes de hipóteses da significância do efeito dos factores baseado no cálculo do estatístico t.

Tabela 5.4 – Estimativa dos Coeficientes dos modelos polinomiais do 1º Grau do Produto <4mm.

ELEMENTO	VARIÁVEL	COEF.	S	t	PROB.(>T)
Fe	CONSTANTE	9,939	0,690	14,406	0,000
	X ₁	0,879	0,845	1,040	0,357
	X ₂	0,360	0,845	0,426	0,692
	X ₃	-0,140	0,845	-0,166	0,876
	X ₁ X ₂	0,105	0,845	0,125	0,907
	X ₁ X ₃	0,946	0,845	1,120	0,325
	X ₂ X ₃	0,626	0,845	0,741	0,500
	X ₁ X ₂ X ₃	0,550	0,845	0,651	0,551
Cu	CONSTANTE	9,440	0,304	31,062	0,000
	X ₁	1,226	0,372	3,295	0,030
	X ₂	0,955	0,372	2,566	0,062
	X ₃	0,475	0,372	1,277	0,271
	X ₁ X ₂	0,032	0,372	0,086	0,936
	X ₁ X ₃	0,568	0,372	1,525	0,202
	X ₂ X ₃	0,576	0,372	1,549	0,196
	X ₁ X ₂ X ₃	0,435	0,372	1,167	0,308
Br	CONSTANTE	43,329	3,549	12,210	0,000
	X ₁	3,091	4,346	0,711	0,516
	X ₂	10,214	4,346	2,350	0,078
	X ₃	3,739	4,346	0,860	0,438
	X ₁ X ₂	-2,429	4,346	-0,559	0,606
	X ₁ X ₃	-0,974	4,346	-0,224	0,834
	X ₂ X ₃	1,520	4,346	0,350	0,744
	X ₁ X ₂ X ₃	-1,629	4,346	-0,375	0,727

Os modelos lineares completos para cada elemento são definidos pelas relações:

$$Y_{Fe} = 9,94 + 0,879X_1 + 0,359X_2 - 0,140X_3 + 0,105X_1X_2 + 0,946X_1X_3 + 0,656X_2X_3 + 0,549X_1X_2X_3 \quad (5.2)$$

$$Y_{Cu} = 9,44 + 1,23X_1 + 0,955X_2 + 0,475X_3 + 0,0319X_1X_2 + 0,568X_1X_3 + 0,576X_2X_3 + 0,435X_1X_2X_3 \quad (5.3)$$

$$Y_{Br} = 43,3 + 3,09X_1 + 10,2X_2 + 3,74X_3 - 2,43X_1X_2 - 0,974X_1X_3 + 1,52X_2X_3 - 1,63X_1X_2X_3 \quad (5.4)$$

De modo a se verificar a hipótese nula de cada um dos coeficientes ser nulo, calculou-se o estatístico t e a respectiva probabilidade de ser excedido. Desta forma se a probabilidade calculada for menor que o nível de significância estipulado ($\alpha = 0,05$) esta é considerada como hipótese não nula.

Tal verifica-se somente para o coeficiente do factor X_1 do cobre tendo este uma probabilidade $P(t > t_{calc}) = 0,030073$ admitindo-se portanto forma simplificada para o modelo linear (factor X_1 é significativo):

$$Y_{Cu} = 9,44 + 1,23 X_1 \quad (5.5)$$

A figura 5.7 representa o efeito do factor significativo do modelo linear simplificado do PFE 2^3 para a flutuação com o produto de calibres <4mm, na qual se pode visualizar o comportamento do factor X_1 , tendo em conta a amplitude angular descrita pela recta do respectivo efeito.

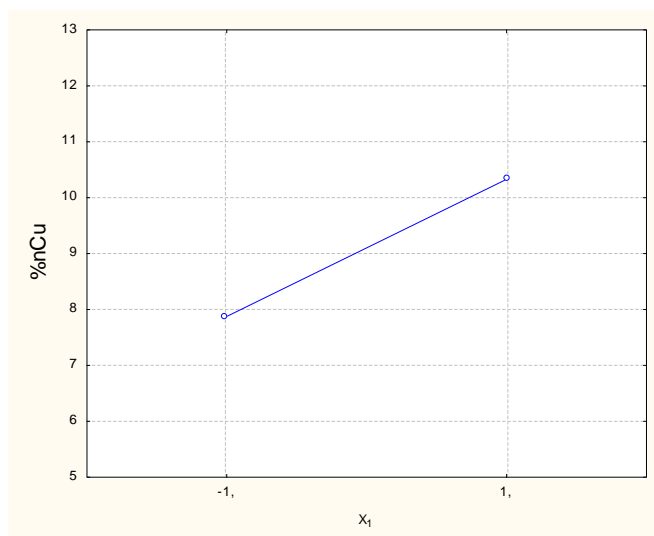


Figura 5.7- Efeito dos factores significativos do modelo linear simplificado do PFE para produtos <4mm

Como tal pode constatar-se que a amplitude angular do factor X_1 é bastante acentuada, tendendo desta forma a um o factor significativo relativamente ao rendimento em Cu.

As restantes representações dos efeitos dos factores para o modelo linear completo (figura V.2 do anexoV) parecem denotar uma tendência à afirmação de existência de mais

factores significativos, que não foram confirmados pelo teste de hipóteses com cálculo do estatístico t.

Estes pressupostos iniciais serão ou não confirmados a quando da análise da variância, com o estatístico F (Fisher–Senedecor).

Relativamente aos rendimentos em Fe e Br não se verificam modelos lineares simplificados os efeitos dos factores para o modelo linear completo são apresentados nas figuras V.1 e V.3 do anexoV, parecendo em certos casos haver uma tendência à existência de factores significativos (não confirmado pelo teste de hipóteses com cálculo do estatístico t).

Para efectuar a verificação da adequação do modelo apresentado em relação aos valores observados experimentalmente foram usados testes de homogeneidade das variâncias do erro experimental e dos resíduos, sendo para tal apresentado a análise da variâncias em torno da média das respostas, e a regressão total, ilustrados na tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Análise da variância em torno da média para o produto <4mm.

	PROVENIÊNCIA	SS	gl	MS	F
Fe	Modelo	20,177	7	2,88	0,505
	Erro	22,844	4	5,711	
	Regressão total	43,022	11		
	$R^2 = 0,469$				
Cu	Modelo	27,894	7	3,985	3,596
	Erro	4,433	4	1,108	
	Regressão total	32,326	11		
	$R^2 = 0,863$				
Br	Modelo	1117,46	7	159,64	1,06
	Erro	604,46	4	151,11	
	Regressão total	1721,92	11		
	$R^2 = 0,649$				

A tabela 5.6 representa a análise de variância, ANOVA e permite analisar os resultados com base numa distribuição de Fisher. Para tal, seria necessário calcular a Soma dos Desvios Quadráticos (SS_T , SS_X e SS_W), tal como, a Variação dos Desvios Quadráticos Médios (MS_T , MS_X , MS_W) e utilizar as seguintes expressões:

$$SS_X = \frac{[(\sum x)^+ - (\sum x)^-]^2}{2^{k-p-1} \times r} = \frac{(\text{Contraste } X)^2}{2^{k-p-1} \cdot r} \quad (5.6)$$

$$SS_T = SS_W + SS_X \quad (5.7)$$

$$MS_X = \frac{SS_X}{g.l.} \quad (5.8)$$

No entanto, não foi necessário recorrer a estas expressões uma vez que o software *Statistic* permite calcular directamente a ANOVA.

O calculo de estatístico F (Fisher –Senedecor) para testar a homogeneidade das variâncias pode ser aplicado a dois níveis. (M. L. Cunha 1990)

- Análise do modelo matemático calculando a relação entre as variâncias residual e do erro experimental.
- Através da soma dos quadrados, pois o modelo de regressão pode ser decomposto na soma de quadrados.

Tabela 5.6 – ANOVA para produto <4mm.

ELEMENTO	VARIÁVEL	SS	gl	MS	F	p
Fe	X ₁	6,183	1	6,183	1,083	0,357
	X ₂	1,034	1	1,034	0,181	0,692
	X ₃	0,157	1	0,157	0,028	0,876
	X ₁ X ₂	0,089	1	0,089	0,016	0,907
	X ₁ X ₃	7,163	1	7,163	1,254	0,325
	X ₂ X ₃	3,133	1	3,133	0,549	0,500
	X ₁ X ₂ X ₃	2,419	1	2,419	0,424	0,551
	Error	22,844	4	5,711		
	Total SS	43,022	11			
Cu	X ₁	12,032	1	12,032	10,857	0,030
	X ₂	7,298	1	7,298	6,586	0,062
	X ₃	1,808	1	1,808	1,632	0,271
	X ₁ X ₂	0,008	1	0,008	0,007	0,936
	X ₁ X ₃	2,578	1	2,578	2,326	0,202
	X ₂ X ₃	2,658	1	2,658	2,399	0,196
	X ₁ X ₂ X ₃	1,510	1	1,510	1,363	0,308
	Error	4,433	4	1,108		
	Total SS	32,326	11			
Br	X ₁	76,448	1	76,448	0,506	0,516
	X ₂	834,679	1	834,679	5,523	0,078
	X ₃	111,832	1	111,832	0,740	0,438
	X ₁ X ₂	47,195	1	47,195	0,312	0,606
	X ₁ X ₃	7,584	1	7,584	0,050	0,834
	X ₂ X ₃	18,494	1	18,494	0,122	0,744
	X ₁ X ₂ X ₃	21,226	1	21,226	0,140	0,727
	Error	604,458	4	151,115		
	Total SS	1721,917	11			

Para um nível de significância de 5%, obtém-se um $F_{0,05;1;4} = 7,709$ (Pereira 1998), analisando a tabela 5.6 confirma-se que somente X₁ do cobre poderia prever um modelo adequado, uma vez que o valor do F observado é superior ao valor do F crítico apresentado anteriormente, mas tendo em conta a tabela 5.5 verifica-se que o coeficiente de correlação múltipla não apresenta um valor superior a 0,9, valor que, apesar de estar no limite estipulado

como aceitável, irá influenciar a não-aceitação do modelo na forma simplificada previamente apresentado como um modelo adequado.

5.3.4.2. Caracterização por Difraccção de Raios X de Produtos de Flutuação – Calibre <4mm

A caracterização por DRX foi efectuada em amostras dos produtos de flutuação dos ensaios 1, 8 e 10 em comparação com o TQ.

Na figura 5.8 observam-se três espectros de DRX correspondentes ao afundado (AF) e flutuado (F) do ensaio 10 e ao TQ de calibre <4mm.

Este ensaio foi o que demonstrou maior variação na intensidade de raios-X dos diferentes compostos, existentes nas PCE.

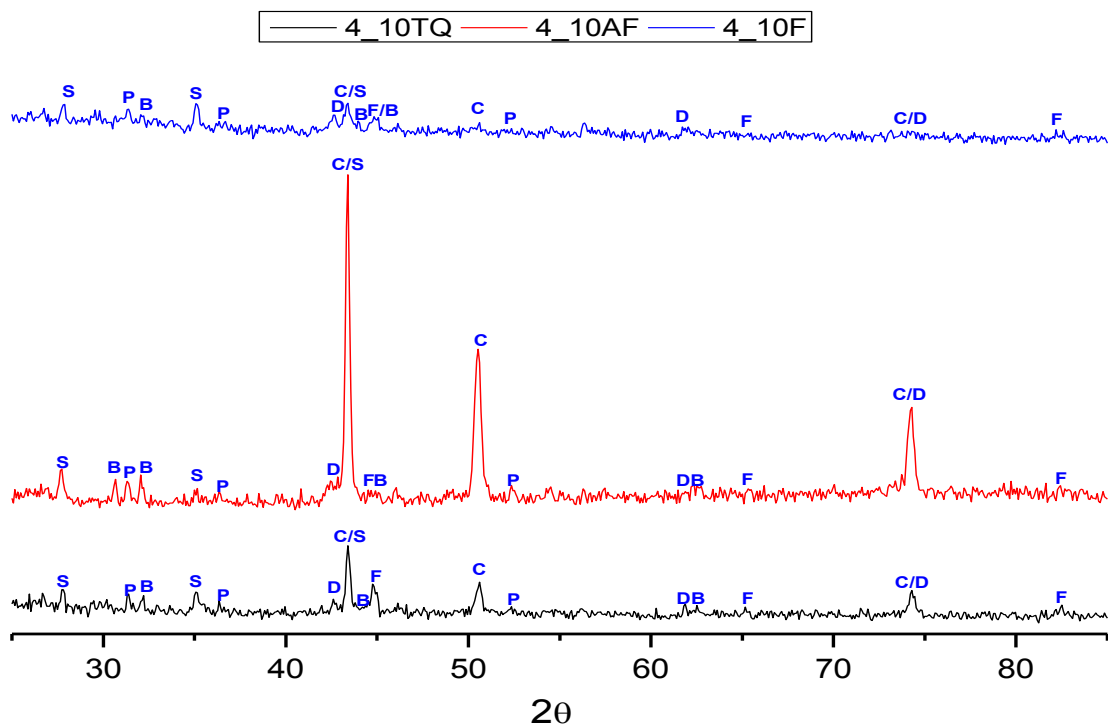


Figura 5.8 – Espectro de DRX para o TQ, 10AF e 10F de calibre <4mm: B) Estanho (Sn); C) Cobre (Cu); D) Oxido de Cobre (CuO); P) Chumbo (Pb); S) Alumina (Al₂O₃); F) Ferro (Fe).

Verifica-se uma concentração significativa de Cu, CuO e de Al₂O₃, no produto AF, ao passo que ocorre o seu decréscimo significativo no produto F. De referir é também, tal como pode ser visualizado nas figuras AVI.1 e AVI.2. do Anexo VI, o paralelismo de comportamento nos restantes ensaios.

Por outro lado a existência de componentes mineralógicos em zonas ou em intensidades de difícil reconhecimento necessitaria de um registo com maior sensibilidade e maior tempo de execução. Tal hipótese foi descartada, uma vez que estes ensaios têm como objectivo identificar os componentes mineralógicos com teores mais elevados.

5.4. Estudo do Produto de Cominuição de Calibre < 1,7 mm

5.4.1. Caracterização Granulométrica do Produto de Cominuição < 1,7mm

O estudo do produto fragmentado com calibre < 1,7mm começou pela sua caracterização granulométrica por crivagem, cujos resultados estão na tabela AII.3.do anexoII.

Na figura 5.9 apresentam-se os histogramas das quatro amostras deste produto de cominuição que foram sujeitas a crivagem, donde pode concluir-se que a classe granulométrica mais frequente é a de -1,18+0,850mm.

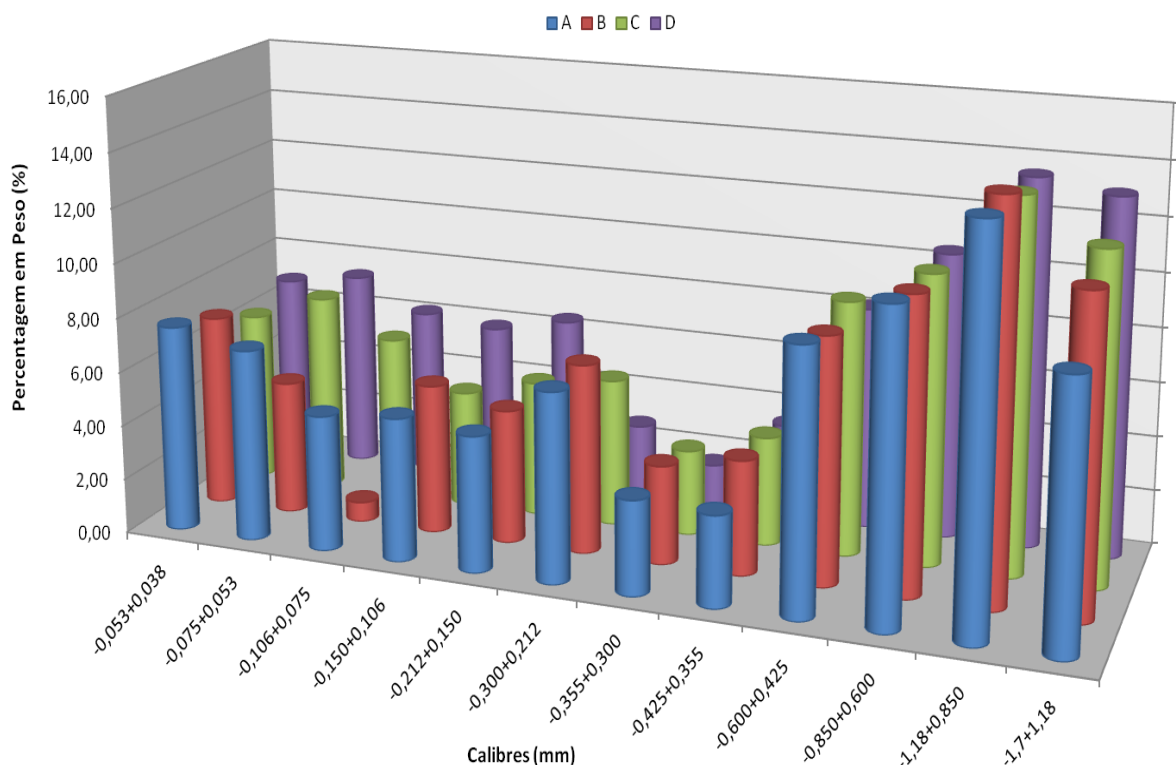


Figura 5.9 - Histograma da classificação granulométrica das PCE fragmentadas – calibre < 1,7mm

A figura 5.10 ilustra a distribuição granulométrica do produto da terceira etapa de fragmentação (com crivo de 1,7mm), deste material (tabela AII.3 anexo II), na qual se denota que foi efectuada uma amostragem representativa.

O estudo estatístico (tabela AII.6 anexoII) comprova que o $\bar{\Phi}_{80}$ das quatro amostras é igual a 0,979mm, e os valores individuais encontram-se no interior do intervalo de confiança a 95%: $0,933 \leq \mu \leq 1,025$ mm.

Neste caso, as razões de fragmentação aparente e a 80% são na ordem de 2,35 e 2,13, respectivamente.

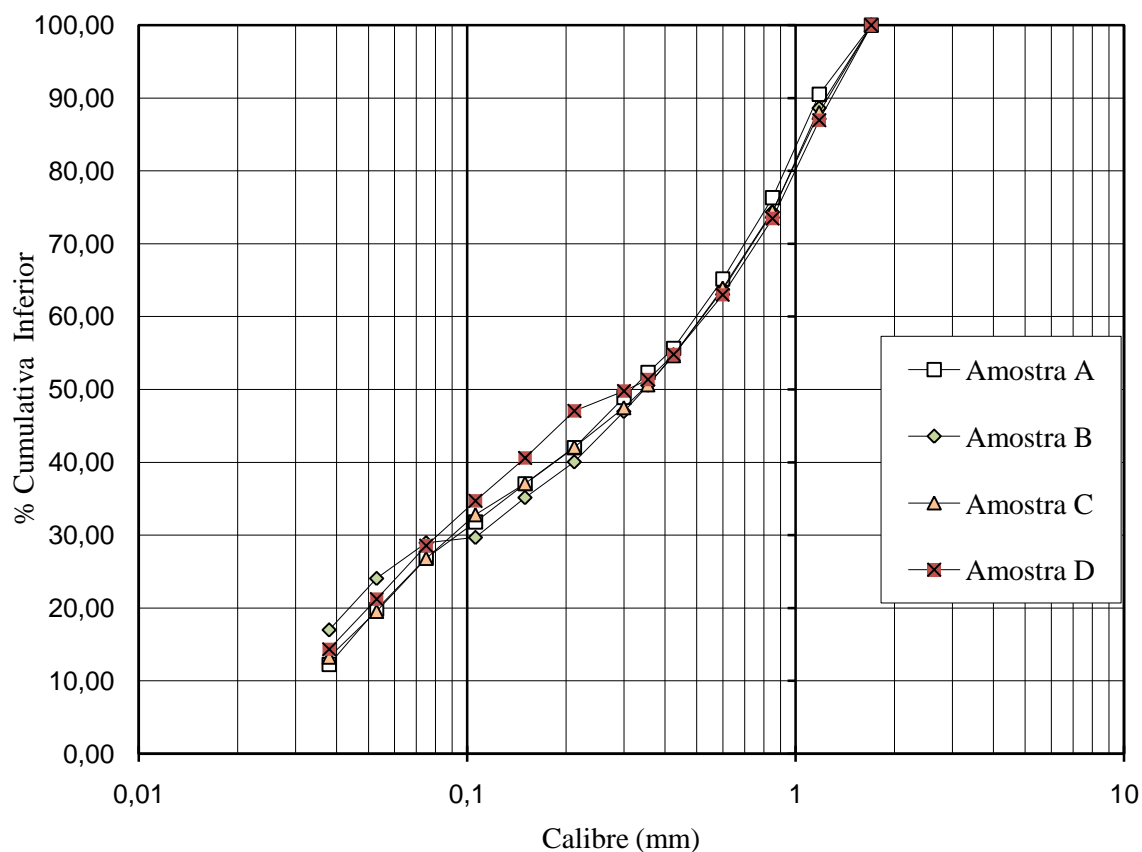


Figura 5.10 – Percentagem cumulativa inferior do produto de cominuição de calibre <1,7 mm.

5.4.2. Amostragem do Produto de Cominuição <1,7mm

Para o estudo da amostragem do produto de cominuição < 1,7mm utilizaram-se as expressões (3.2) e (3.4). Através da expressão (3.4) foi calculado o calibre médio das partículas (d_{α}^3) para classe granulométrica mais grosseira ($d_{\alpha \max} = 1,7\text{mm}$ e $d_{\alpha \min} = 1,18\text{mm}$).

Para o cálculo da variância do erro fundamental foi necessário determinar a massa volúmica média das partículas do lote, valores esses determinados pelo método do picnómetro de hélio e apresentados na tabela AII.5 anexo AII. A média da massa total das amostras igual (70,3g), bem como a média da fracção estimada a variância e o respectivo intervalo de confiança são apresentados na tabela 5.7.

Verifica-se que a variância do erro fundamental é igual a 0,000395 e que a massa média das amostras, μ , se encontram no interior do intervalo de confiança a 95%.

Tabela 5.7 - Estudo da análise granulométrica para calibres <1,7mm

Calibres	Massa (M)	Massa média (μ)	$d_a^3 = \frac{d_a^3 \max + d_a^3 \min}{2}$	$S^2 = \frac{f p d_x^3}{M} \left(\frac{1}{m_a} - g - 2 \right)$	S	Intervalo de confiança 95%
<1,7mm	72,6	70,3	0,00328	0,000395	0,01988	$70,268 \leq \mu \leq 70,332$
	69,4					
	70,10					
	69,7					

5.4.3. Concentração por Crivagem do Produto de Cominuição <1,7mm

A possibilidade de concentração das espécies numa ou em diversas classes granulométricas foi novamente avaliada por conjugação dos resultados de crivagem e de rendimento em bromo (elemento poluente), e cobre e ferro (metais a reciclar), por classe granulométrica.

Assim, a figura 5.11 apresenta, em termos de percentagem cumulativa inferior, os rendimentos em Br, Cu e Fe para cada fracção granulométrica, calculados através da expressão (5.1) e apresentados tabela AIII.2 do anexoIII.

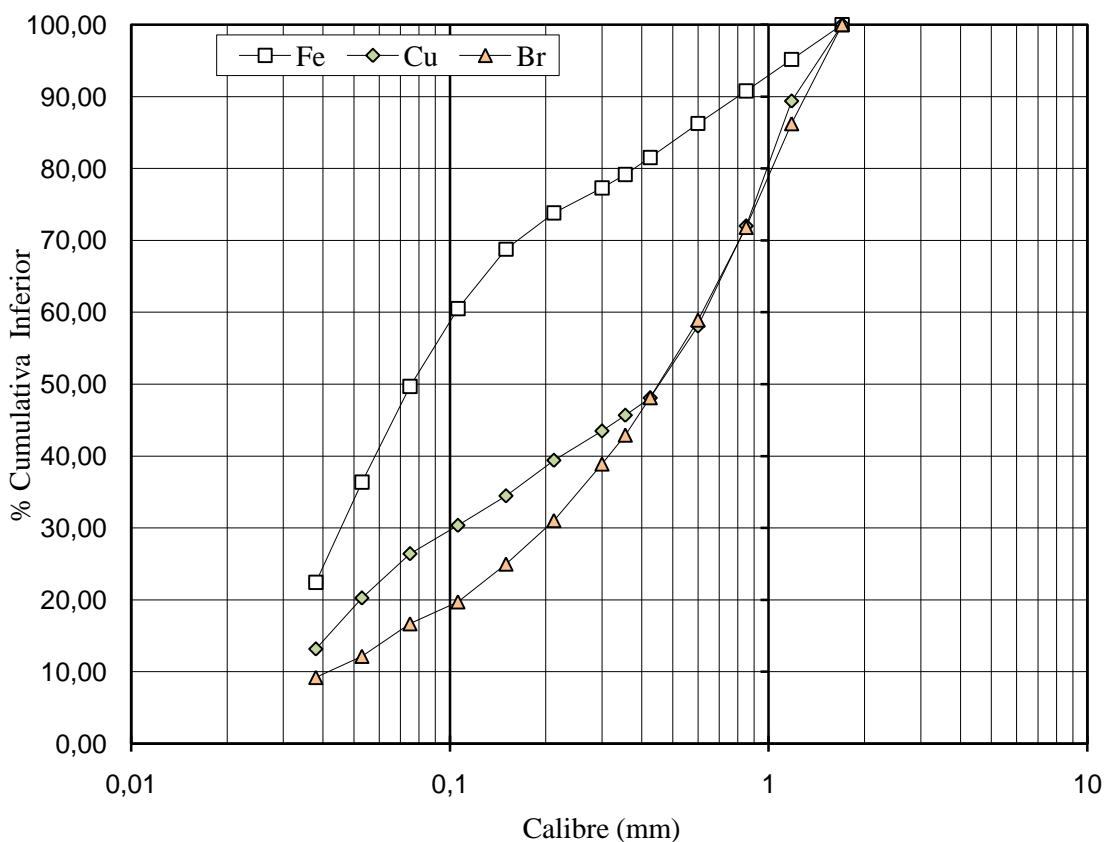


Figura 5.11 – Percentagem cumulativa inferior do produto de concentrado <1,7mm por elemento químico.

A distribuição das curvas cumulativas inferiores dos três elementos químicos demonstram que 80% do Br e Cu existentes nas PCE encontram-se na fracção granulométrica inferior a 1mm, enquanto que o Fe se desloca para calibres inferiores a 0,4mm.

Pode concluir-se que ocorre alguma separação embora não muito significativa do Cu e Br em calibres mais grosseiros e de Fe nas fracções finas, que permitam considerar uma etapa de concentração por crivagem (tal como acontecia com o produto de calibre <4mm).

5.4.4. Concentração por Flutuação Natural do Produto <1,7mm

5.4.4.1. Plano Factorial de Experiências do Produto <1,7mm

Na tabela 5.8 são apresentados os resultados estimados dos coeficientes dos modelos lineares e do teste de hipóteses de significância dos efeitos dos factores por intermédio do cálculo do estatístico t.

Tabela 5.8 – Estimação dos Coeficientes dos modelos polinomiais do 1º Grau, com termo de interacção para o produto <1,7mm.

ELEMENTO	VARIÁVEL	COEF.	S	t	PROB.(>T)
Fe	CONSTANTE	19,555	0,863	22,664	0,000
	X ₁	1,419	1,057	1,343	0,250
	X ₂	0,502	1,057	0,475	0,660
	X ₃	-1,492	1,057	-1,412	0,231
	X ₁ X ₂	0,690	1,057	0,653	0,550
	X ₁ X ₃	0,182	1,057	0,173	0,871
	X ₂ X ₃	0,466	1,057	0,441	0,682
	X ₁ X ₂ X ₃	0,009	1,057	0,008	0,994
Cu	CONSTANTE	28,491	1,026	27,762	0,000
	X ₁	1,628	1,257	1,295	0,265
	X ₂	1,665	1,257	1,324	0,256
	X ₃	-0,402	1,257	-0,320	0,765
	X ₁ X ₂	-0,210	1,257	-0,167	0,876
	X ₁ X ₃	0,278	1,257	0,222	0,836
	X ₂ X ₃	1,840	1,257	1,464	0,217
	X ₁ X ₂ X ₃	-0,184	1,257	-0,146	0,891
Br	CONSTANTE	50,330	1,146	43,923	0,000
	X ₁	-1,411	1,403	-1,005	0,372
	X ₂	10,418	1,403	7,423	0,002
	X ₃	0,937	1,403	0,668	0,541
	X ₁ X ₂	-5,220	1,403	-3,720	0,020
	X ₁ X ₃	2,931	1,403	2,089	0,105
	X ₂ X ₃	3,055	1,403	2,177	0,095
	X ₁ X ₂ X ₃	2,122	1,403	1,512	0,205

Os modelos lineares completos para cada elemento são definidos pelas relações:

$$Y_{Fe} = 19,6 + 1,42 X_1 + 0,502 X_2 - 1,49 X_3 + 0,689 X_1 X_2 + 0,182 X_1 X_3 + 0,466 X_2 X_3 + 0,00873 X_1 X_2 X_3 \quad (5.9)$$

$$Y_{Cu} = 28,49 + 1,63 X_1 + 1,66 X_2 - 0,402 X_3 - 0,2096 X_1 X_2 + 0,278 X_1 X_3 + 1,84 X_2 X_3 - 0,184 X_1 X_2 X_3 \quad (5.10)$$

$$Y_{Br} = 50,3 - 1,41 X_1 + 10,4 X_2 + 0,94 X_3 - 5,22 X_1 X_2 + 2,93 X_1 X_3 + 3,06 X_2 X_3 + 2,12 X_1 X_2 X_3 \quad (5.11)$$

A fim de modo a se verificar a hipótese nula de cada um dos coeficientes ser nulo, calculou-se o estatístico t e a respectiva probabilidade de ser excedido.

Desta forma, se a probabilidade calculada for menor que o nível de significância estipulado ($\alpha = 0,05$) esta é considerada como hipótese não nula.

Tal verifica-se somente para os coeficientes dos factores X_2 e $X_1 X_2$ do bromo, tendo estes uma probabilidade $P(t > t_{calc}) = 0,001758$ e $P(t > t_{calc}) = 0,020480$, respectivamente.

Assim pode admitir-se a forma simplificada pois do modelo linear com os factores X_2 e $X_1 X_2$ significativos:

$$Y_{Br} = 50,3 + 10,4 X_2 - 5,22 X_1 X_2 \quad (5.12)$$

A figura 5.12 representa o efeito dos factores significativos do modelo linear simplificado do PFE 2^3 para a flutuação com o produto de calibre $< 1,7\text{mm}$, na qual se pode visualizar o comportamento dos factores X_2 e $X_1 X_2$, tendo em conta a amplitude angular descrita pelas rectas dos respectivos efeitos no factor principal, e a convergência e/ou cruzamento no interior da região experimental na análise da interacção de factores.

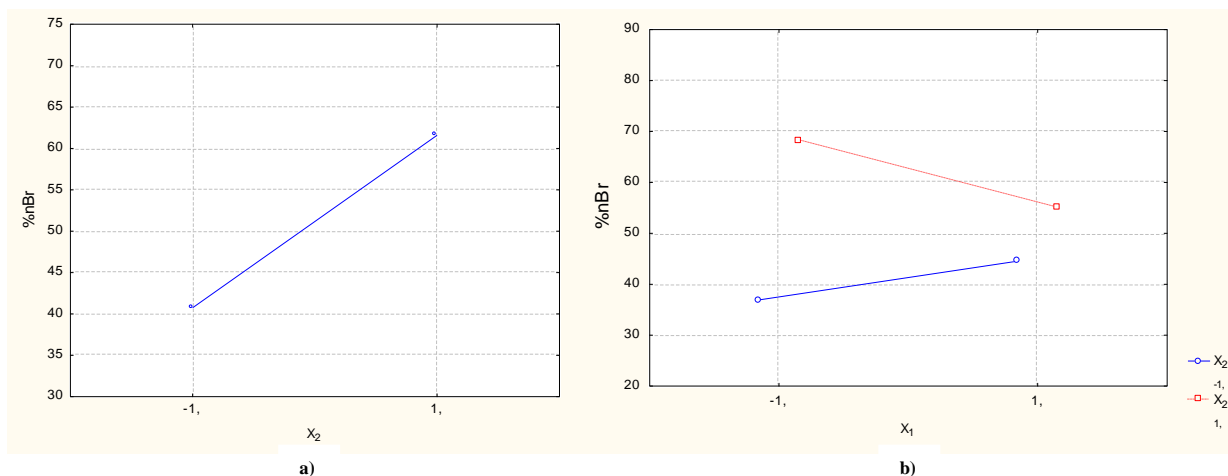


Figura 5.12 - Efeito dos factores significativos do modelo linear simplificado do PFE para produtos $< 1,7\text{mm}$; a) X_2 ; b) $X_1 X_2$

Como tal na figura 5.12 constata-se que o X_2 é o factor principal que apresenta amplitude angular mais acentuada e que o factor $X_1 X_2$ converge, sendo ambos factores

significativos relativamente ao rendimento em Br. A figura V.6 do anexoV ilustra as restantes representações dos efeitos dos factores para o modelo linear completo, os quais não foram confirmados pelo teste de hipóteses com cálculo o estatístico t.

Relativamente aos rendimentos em Fe e Cu como não se verifica modelo linear simplificado o efeito dos factores para o modelo linear completo são ilustrados nas figuras V.4 e V.5 do anexoV (factores significativos não confirmados pelo teste de hipóteses com cálculo o estatístico t).

Para o nível de significância de 5%, obtém-se um $F_{0,05;1;4} = 7,709$ (Pereira 1998), analisando as tabelas 5.9 e 5.10 de novo se verifica que somente as interacções X_2 e $X_1 X_2$ do Br são significativas.

Tabela 5.9 – Análise da variância em torno da média para produtos <1,7mm.

	PROVENIÊNCIA	SS	gl	MS	F
Fe	Modelo	41,747	7	5,964	0,668
	Erro	35,733	4	8,933	
	Regressão total	77,480	11		
	$R^2 = 0,539$				
Cu	Modelo	72,99	7	10,427	0,825
	Erro	50,55	4	12,638	
	Regressão total	123,54	11		
	$R^2 = 0,591$				
Br	Modelo	1288,63	7	184,090	11,684
	Erro	63,02	4	15,756	
	Regressão total	1351,65	11		
	$R^2 = 0,953$				

Tendo em conta a tabela 5.9 verifica-se que o coeficiente de correlação múltipla apresenta um valor superior a 0,9 para o Br, valor esse que permitiria a aceitação do modelo previamente apresentado como adequado se o estatístico F também o confirmasse, para tal verifica-se que o valor do F observado é superior ao valor do F crítico ($F_{0,05;7;4} = 6,094$).

Tendo como objectivo a optimização, teremos de ter em conta o sinal apresentado por estes dois coeficientes de forma a verificar as implicações que estes apresentam.

A figura 5.13 permite visualizar a superfície de resposta do modelo.

Deste modo, infere-se que tendo ao X_2 um sinal positivo, o aumento deste irá implicar um aumento na recuperação de Br. Por outro lado, visto que o segundo coeficiente significativo se refere a um factor de interacção de coeficientes tem de se ter em atenção a matriz dos níveis codificados para verificar em que situações é que $X_1 X_2$ é negativo. Desta forma denota-se que como $X_1 X_2$ tem sinal negativo e X_2 sinal positivo teremos de ter X_1 com

sinal negativo. Assim, se se diminuir X_1 , mantendo o panorama actual descrito para X_2 , resultará um aumento na recuperação de Br.

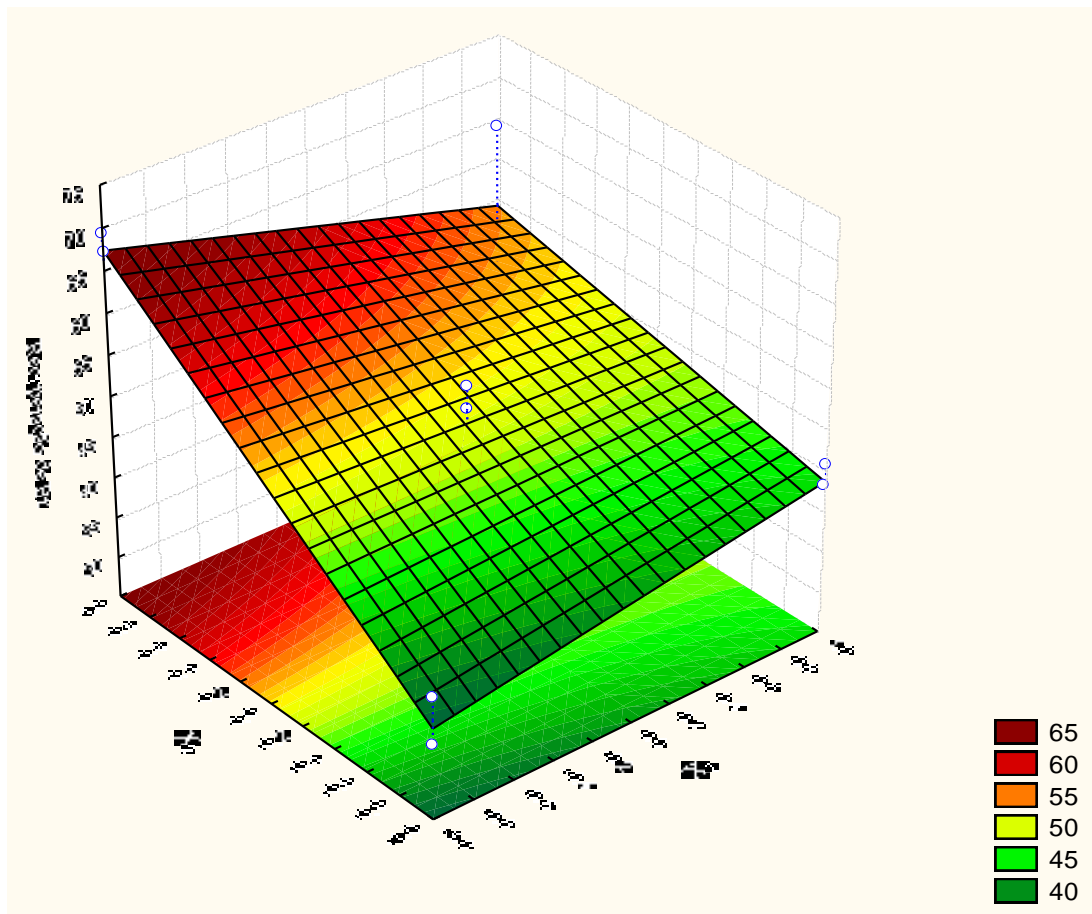


Figura 5.13 – Superfície de resposta da recuperação de bromo nos produtos <1,7mm (para o modelo considerado como adequado).

Tendo em conta que o cobre é o elemento de maior valor económico presente em quantidades significativas nas amostras e sabendo que em flutuação natural a sua recuperação parece estar intrinsecamente ligada ao ferro, será de todo o interesse proceder a um esforço de optimização para a recuperação de cobre e ferro, bem como a uma melhor recuperação de bromo no fluído (substância problemática do ponto de vista ambiental).

Tabela 5.10 – ANOVA para crivo de 1,7mm.

ELEMENTO	VARIÁVEL	SS	gl	MS	F	p
Fe	X ₁	16,11	1	16,11	1,80	0,25
	X ₂	2,01	1	2,01	0,23	0,66
	X ₃	17,81	1	17,81	1,99	0,23
	X ₁ X ₂	3,81	1	3,81	0,43	0,55
	X ₁ X ₃	0,27	1	0,27	0,03	0,87
	X ₂ X ₃	1,74	1	1,74	0,19	0,68
	X ₁ X ₂ X ₃	0,00	1	0,00	0,00	0,99
	Error	35,73	4	8,93		
	Total SS	77,48	11			
Cu	X ₁	21,19	1	21,19	1,68	0,27
	X ₂	22,17	1	22,17	1,75	0,26
	X ₃	1,29	1	1,29	0,10	0,77
	X ₁ X ₂	0,35	1	0,35	0,03	0,88
	X ₁ X ₃	0,62	1	0,62	0,05	0,84
	X ₂ X ₃	27,10	1	27,10	2,14	0,22
	X ₁ X ₂ X ₃	0,27	1	0,27	0,02	0,89
	Error	50,55	4	12,64		
	Total SS	123,54	11			
Br	X ₁	15,93	1	15,93	1,01	0,37
	X ₂	868,25	1	868,25	55,11	0,00
	X ₃	7,03	1	7,03	0,45	0,54
	X ₁ X ₂	218,01	1	218,00	13,84	0,02
	X ₁ X ₃	68,74	1	68,74	4,36	0,10
	X ₂ X ₃	74,67	1	74,67	4,74	0,10
	X ₁ X ₂ X ₃	36,02	1	36,02	2,29	0,21
	Error	63,02	4	15,76		
	Total SS	1351,65	11			

Surgem assim, como consequência deste modelo dois novos ensaios, um de apuramento e outro de optimização, com as condições ilustradas na tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Condições para ensaios de apuramento e optimização.

	Apuramento	Optimização
Tempo de flutuação (min)	3	3
Massa de Sólido (g)	280	360
Tempo de Condicionamento (min)	10	10

O ensaio de apuramento foi efectuado com a junção dos produtos afundados dos ensaios 3 e 7, visto serem estes os ensaios que se encontram nas circunstâncias, referidas anteriormente, de melhor recuperação do Br no flutuado. Para tal, foi aplicada a expressão (5.15) e efectuados ainda mais dois cálculos complementares devido a tratar-se da junção de dois produtos.

Assim para determinar o rendimento em metal apresentado na tabela 5.12 para o ensaio de apuramento com junção de dois produtos foram efectuados os seguintes cálculos.

$$M_3m_3+M_7m_7=F_3f_3+F_7f_7+A_3a_3+A_7a_7 \quad (5.13)$$

$$M_{\frac{3}{7}}=M_3+M_7 \quad (5.14)$$

$$\eta_{\frac{3}{7}}=\frac{A_3a_3}{F_{m_3}} \times 100 \quad (5.15)$$

Em que:

F = Massa de flutuado com afundado

$m_{3/7}$ = Analise Quimica %

A = Massa para elemento no afundado 3/7

$a_{3/7}$ = Analise Quimica % para afundado 3/7

M_3 = massa total do ensaio 3

M_7 = massa total do ensaio 7

A tabela 5.12 apresenta os rendimentos em metal obtidos para os referidos ensaios de optimização e apuramento recorrendo-se a expressão 5.15 a quando do apuramento.

Tabela 5.12 – Rendimentos em metal obtidos nos ensaios de optimização e apuramento.

Flutuado		Massa (g)	Analise Quimica %			η% em metal			m _{3/7}			η _{3/7} % em metal		
			Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
	Opt.	162,49	11	16	27	16,66	36,26	78,63						
	Apur.	30,55	42	15	13							31,50	20,30	66,67
Afundado		Massa (g)	Analise Quimica %			η% em metal (1)			m _{3/7}			η _{3/7} % em metal		
			Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
	Opt.	198,71	45	23	6	83,34	63,74	21,37						
	Apur.	249,07	33	34	10				42,91	38,00	26,72	68,50	79,70	33,33

É de notar que, no ensaio de optimização tal como esperado, ocorreu um aumento do rendimento em Br no produto flutuado, passando para 78,63% enquanto que, anteriormente, o rendimento Br recuperado no flutuado só tinha atingido um máximo de 69,28% ocorrendo também um aumento no rendimento do Cu de 27% para 36% tabela AIV.2 do anexo IV.

No ensaio de apuramento verifica-se que o cobre conseguiu atingir um rendimento da ordem dos 80%.

Associados aos ensaios de optimização e apuramento foram também efectuados ensaios de fusão com os produtos afundados, com vista a eliminar o restante bromo e obter uma liga, tanto quanto possível, rica em cobre.

De salientar que neste processo e para ambos os ensaios, a percentagem de Cu na fase metálica é muito superior à de Fe e que nas paredes do cadinho de fusão se formou um aglomerado de volatilização rica em de Zn (Anexo VII).

5.4.4.2. Caracterização por Difraccção de Raios X de Produtos de Flutuação – Calibre <1,7mm

Os difractogramas efectuados em amostras retiradas dos produtos dos ensaios 8, 1 e 10 dão panorama geral do andamento da operação de flutuação em comparação com o TQ.

Na figura 5.15 observam-se três espectros de DRX correspondentes ao AF e F do ensaio 8 e ao TQ de calibre inferior a 1,7mm.

Este ensaio é de todos o que melhor demonstra a variação resultante da operação de flutuação. Com efeito pode assim observar-se uma concentração considerável de Cu no produto AF, quando comparando com o TQ. Apesar de o Fe aparecer constantemente em todos os ensaios, como o seu teor é bastante reduzido, a sua identificação não foi possível de realizar com as condições de DRX utilizadas (figura AVI.3 e AV.4 do anexoVI).

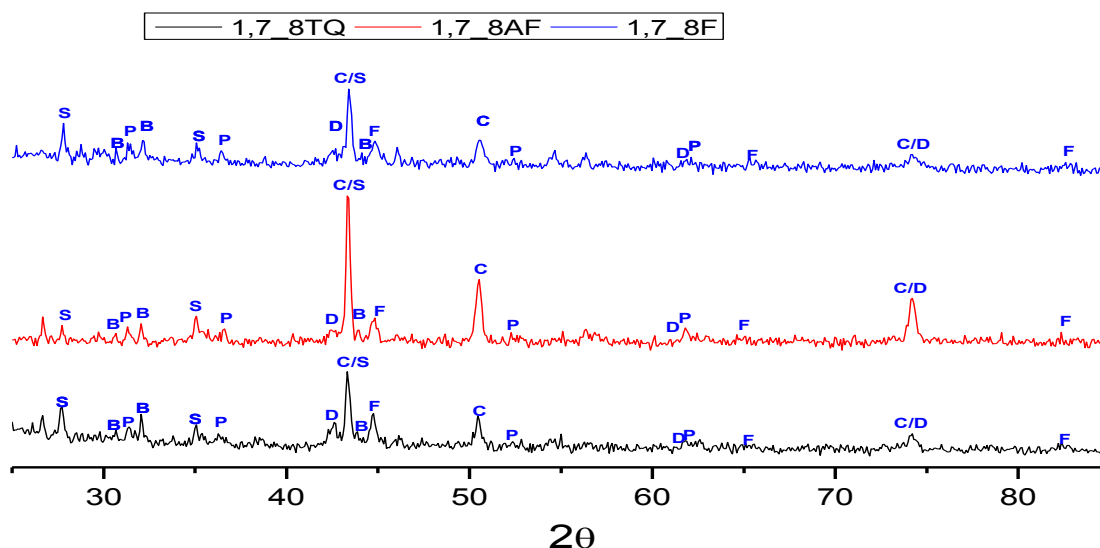


Figura 5.14 – Espectro de DRX para as amostras de TQ, 8AF e 8F, de calibre < 1,7mm: B) Estanho (Sn); C) Cobre (Cu); D) Oxido de Cobre (CuO); P) Chumbo (Pb); S) Alumina (Al₂O₃); F) Ferro (Fe).

5.4.5. Concentração por Separação Magnética do Produto <1,7mm

Uma vez que os ensaios de flutuação natural não permitiram a separação entre o Cu e o Fe foi decidida a utilização de técnicas de separação magnética, para de testar a sua capacidade de inclusão no processo com o intuito de contribuir para uma separação eficaz do ferro e cobre e obter dois produtos economicamente viáveis.

5.4.5.1. Concentração por Separador Magnético Frantz do Produto <1,7mm

Tendo em perspectiva a optimização das condições de ensaio de separação magnética com separador Frantz recorreu-se à utilização de PFE 2² com as seguintes variáveis de controlo:

- X₁ – ângulo de inclinação longitudinal (θ)
- X₂ – Intensidade de corrente (mA)

Os níveis das variáveis de controlo PFE 2² são indicados na tabela 5.13.

Tabela 5.13 – Níveis das Variáveis de controlo do P.F.E com crivo de 1,7mm ensaio 11 produto flutuado.

Factores	ALTO	BAIXO
X ₁	30	20
X ₂	35	20

Os cálculos dos rendimentos observados, variável de resposta do modelo matemático, são apresentados na tabela 5.14, foram efectuados através da expressão (5.16).

$$\eta = \frac{M_m}{NM_{nm} + M_m} \times 100 \quad (5.16)$$

Em que:

M = Massa para elemento no magnético

m = Analise Quimica % para magnético

NM = Massa para elemento no não magnético

nm = Analise Quimica % para não magnético

Tabela 5.14 – Rendimentos em metal da concentração com separador magnético *Frantz* –Flutuado do ensaio 11.

Ensaio 11 Flutuado	Magnético	Massa (g)	Análise Química %			η% em metal			Não Magnético	Massa (g)	Análise Química %			η% em metal		
			Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br			Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
		1	1,54	57	8	5	40	5		2	1	14,39	9	17	29	60
2	6,53	20	17	21	72	47	35	2	7,40	7	17	35	28	53	65	
3	6,50	19	18	21	66	45	30	3	9,06	7	16	35	34	55	70	
4	4,58	16	17	24	51	36	31	4	7,75	9	18	32	49	64	69	

A fim de estabelecer a matriz dos níveis codificados – tabela 5.15 cada um dos factores foi transformado por aplicação da expressão (4.1) e o termo de interacção entre factores foi determinado, linha a linha, pelo produto dos respectivos factores codificados.

Tabela 5.15 – Matriz dos níveis codificados para separação magnética.

Nº SÉRIE	Factores			
	Const.	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂
1	1	-1	-1	1
2	1	1	-1	-1
3	1	-1	1	-1
4	1	1	1	1

Para a determinação dos modelos lineares completos não foi tido em conta o factor de interacção X₁X₂, visto a não existência de ensaios no nível intermédio seria sempre necessário a ocorrência de g.l no erro para uma apresentação correcta do teste de hipóteses com cálculo do estatístico t e da análise de variância, com cálculo de estatístico F (Fisher –Senedecor).

Na tabela 5.16 são apresentados os resultados estimados dos coeficientes dos modelos lineares e do teste de hipóteses de significância dos efeitos dos factores por intermédio do cálculo do estatístico t.

Os modelos lineares completos para cada elemento são definidos pelas relações:

$$Y_{Fe} = 57,25 + 4,25 X_1 + 1,25 X_2 \quad (5.17)$$

$$Y_{Cu} = 33,25 + 8,25 X_1 + 7,25 X_2 \quad (5.18)$$

$$Y_{Br} = 24,50 + 8,25 X_1 + 6,00 X_2 \quad (5.19)$$

Neste caso não se procedeu à representação do efeito dos factores em virtude de não existirem factores significativos para o PFE 2² da separação magnética, apesar da

representação dos efeitos dos factores para o modelo linear completo ser apresentada nas figuras V.10, V.11 e V.12 do anexoV.

Tabela 5.16 – Estimação dos Coeficientes dos modelos polinomiais do 1º Grau, com termo de interacção para separação magnética com *Frantz* ensaio 11.

ELEMENTO	VARIÁVEL	COEF.	S	t	PROB.(>T)
Fe	CONSTANTE	57,25	11,75	4,872	0,129
	X ₁	4,25	11,75	0,362	0,779
	X ₂	1,25	11,75	0,106	0,933
Cu	CONSTANTE	33,25	12,75	2,608	0,233
	X ₁	8,25	12,75	0,647	0,634
	X ₂	7,25	12,75	0,569	0,671
Br	CONSTANTE	24,5	8,00	3,063	0,201
	X ₁	8,5	8,00	1,063	0,481
	X ₂	6,00	8,00	0,750	0,590

A fim de modo a se verificar a hipótese nula de cada um dos coeficientes ser nulo, calculou-se o estatístico t e a respectiva probabilidade de ser excedido.

Desta forma, se a probabilidade calculada for menor que o nível de significância estipulado ($\alpha=0,05$) esta é considerada como hipótese não nula.

Tal verifica-se que para nenhum dos coeficientes dos factores ocorre uma probabilidade $P(t > t_{\text{calc}})$ não sendo assim possível admitir-se a forma simplificada pois do modelo linear

Tabela 5.17 – Análise da variância em torno da média para produtos para separação magnética com *Frantz* ensaio 11.

	PROVENIÊNCIA	SS	gl	MS	F
Fe	Modelo	78,5	2	39,25	0,0711
	Erro	552,25	1	552,25	
	Regressão total	630,75	3		
	$R^2 = 0,99009$				
Cu	Modelo	482,50	2	241,25	0,371
	Erro	650,25	1	650,25	
	Regressão total	1132,75	3		
	$R^2 = 0,42595$				
Br	Modelo	433,00	2	216,50	0,846
	Erro	256,00	1	256,00	
	Regressão total	689,00	3		
	$R^2 = 0,791$				

Tendo em conta a tabela 5.17 verifica-se que o coeficiente de correlação múltipla apresenta um valor superior a 0,9 para o Fe, valor esse que permitiria a aceitação do modelo previamente apresentado como adequado se o estatístico F também o confirmasse, para tal verifica-se que o valor do F observado é inferior ao valor do F crítico ($F_{0,05;2;1} = 199,5$).

Para um nível de significância de 5%, obtém-se o estatístico $F_{0,05;1;1} = 161,4$ (Pereira 1998) e analisando a tabela 5.18 ANOVA verifica-se que nenhum factor é significativo não se podendo prever um modelo adequado.

Um dos grande problemas associados a este processo de separação é o aglomerar das partículas nos canais, devido à força de atracção em direcção à parede de separação dos mesmos (Turkenich e Baranov 2002), pelo que só foi possível usar produtos flutuados em vez dos afundados, mais ricos em cobre e ferro. Este poderá ter sido um factor que contribuiu para a não obtenção de um modelo adequado.

Assim, estes ensaios constituem uma reclamação (relavagem) do flutuado obtido no ensaio 11 do PFE 2³ da flutuação natural.

Tabela 5.18 – ANOVA para separação magnética com *Frantz* ensaio 11.

ELEMENTO	VARIÁVEL	SS	gl	MS	F	p
Fe	X ₁	72,25	1	72,25	0,131	0,779
	X ₂	6,25	1	6,25	0,011	0,933
	Error	552,25	1	552,25		
	Total SS	630,75	3			
Cu	X ₁	272,25	1	272,25	0,419	0,634
	X ₂	210,25	1	210,25	0,323	0,671
	Error	650,25	1	650,25		
	Total SS	1132,75	3			
Br	X ₁	289,00	1	289,00	1,129	0,481
	X ₂	144,00	1	144,00	0,563	0,590
	Error	256,00	1	256,00		
	Total SS	689,00	3			

5.4.5.2. Concentração por Separação com Barra Magnética do Produto

<1,7mm

Tendo em vista uma comparação entre duas técnicas de separação magnética, efectuou-se para o mesmo ensaio, após a junção das quatro amostras usadas no separador *Frantz* com uma nova amostragem, garantindo assim a homogeneidade necessária para uma comparação eficiente. Por outro lado, para se ter ensaios independentes também se realizou a separação magnética com barra para o ensaio 10, onde se verifica que existe representatividade da amostragem, uma vez que em geral os valores da análise química dos quatro ensaios efectuados se encontram no interior do intervalo de confiança a 95% (tabela AIV.5 do anexo IV).

Relembra-se que ambos os ensaios 10 e 11 pertencem ao mesmo lote e estiveram sujeitos às mesmas condições de ensaio, ou seja, ambos pertencem ao nível padrão do PFE da flutuação.

Os rendimentos em metal, calculados segundo a expressão (5.16), são apresentados na tabela 5.19.

Como seria de esperar obteve-se uma maior concentração de Fe na fracção magnética, só que não se verificou a separação deste em relação ao Cu e Br. Este facto poderá resultar da utilização de produtos flutuados, granulometria inferior e que, por isso, estão sujeitos a uma maior agregação das partículas de espécies diferentes.

Tabela 5.19 - Rendimentos em metal para separação magnética com barra (ensaios 11 e 10).

Ensaio 11 Flutuado	Magnético	Massa (g)	Análise Química %			η% em metal			Ensaio 10 Flutuado	Magnético	Massa (g)	Análise Química %			η% em metal				
			Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br				Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br		
		1	11,64	18	18	25	93	82			74	1	13,26	15	18	27	90	86	78
2	6,84	19	19	23	80	57	45	2	11,36	13	17	25	87	81	73				
3	8,94	18	17	22	85	63	53	3	13,26	13	18	27	93	87	80				
4	8,63	12	17	25	86	75	67	4	9,63	14	19	26	87	82	73				
Ensaio 11 Flutuado	Não Magnético	Massa (g)	Análise Química %			η% em metal			Ensaio 10 Flutuado	Não Magnético	Massa (g)	Análise Química %			η% em metal				
			Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br				Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br		
		1	3,22	5	14	32	7	18			26	1	3,00	7	13	34	10	14	22
		2	6,54	5	15	30	20	43			55	2	3,07	7	15	34	13	19	27
		3	5,83	5	15	30	15	37			47	3	2,65	5	13	33	7	13	20
4	3,29	5	15	32	14	25	33	4	2,83	7	14	32	13	18	27				

5.5. Estudo do Produto de Cominuição de Calibre < 0.5 mm

5.5.1. Caracterização Granulométrica

O estudo do produto fragmentado com calibre <0,5mm iniciou-se com a caracterização granulométrica por crivagem, cujos resultados são apresentados na tabela AII.4 do anexo II.

Assim, na figura 5.15 apresentam-se os histogramas das quatro amostras deste produto de cominuição sujeitas a crivagem.

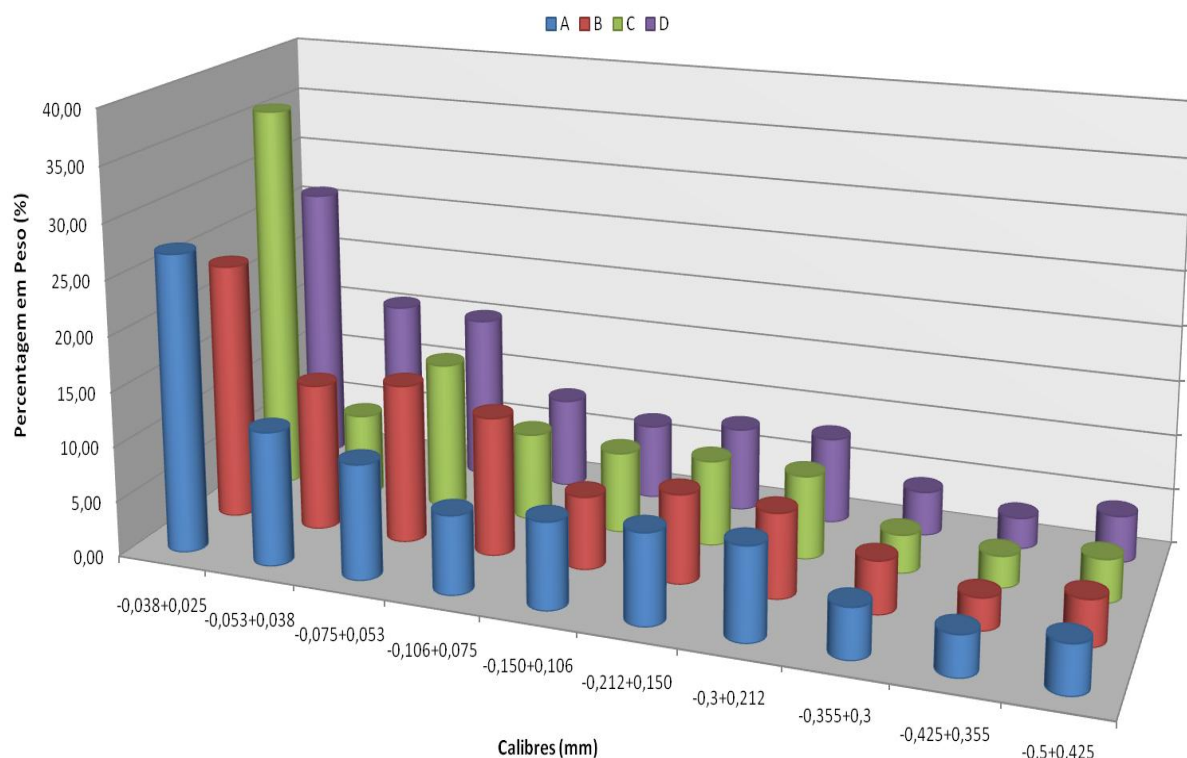


Figura 5.15- Histograma da classificação granulométrica das PCE fragmentadas - calibre <0,5 mm.

Desta figura pode concluir-se que a classe granulométrica mais frequente é a de -0,038+0,025mm.

Na figura 5.16 observa-se a distribuição granulométrica do produto da terceira etapa de fragmentação (crivo 0,05mm) deste material, em termos de curvas cumulativas inferiores (tabela AII.4 anexo II), na qual se observa uma boa homogeneidade de resultados entre as quatro amostras.

O estudo estatístico do produto de cominuição <0,5mm (tabela AII.6 anexoII) comprova que o $\bar{\Phi}_{80}$ das quatro amostras é igual a 0,207mm e que todos os valores individuais se encontram no interior do intervalo de confiança a 95%: $0,189 \leq \mu \leq 0,226$ mm.

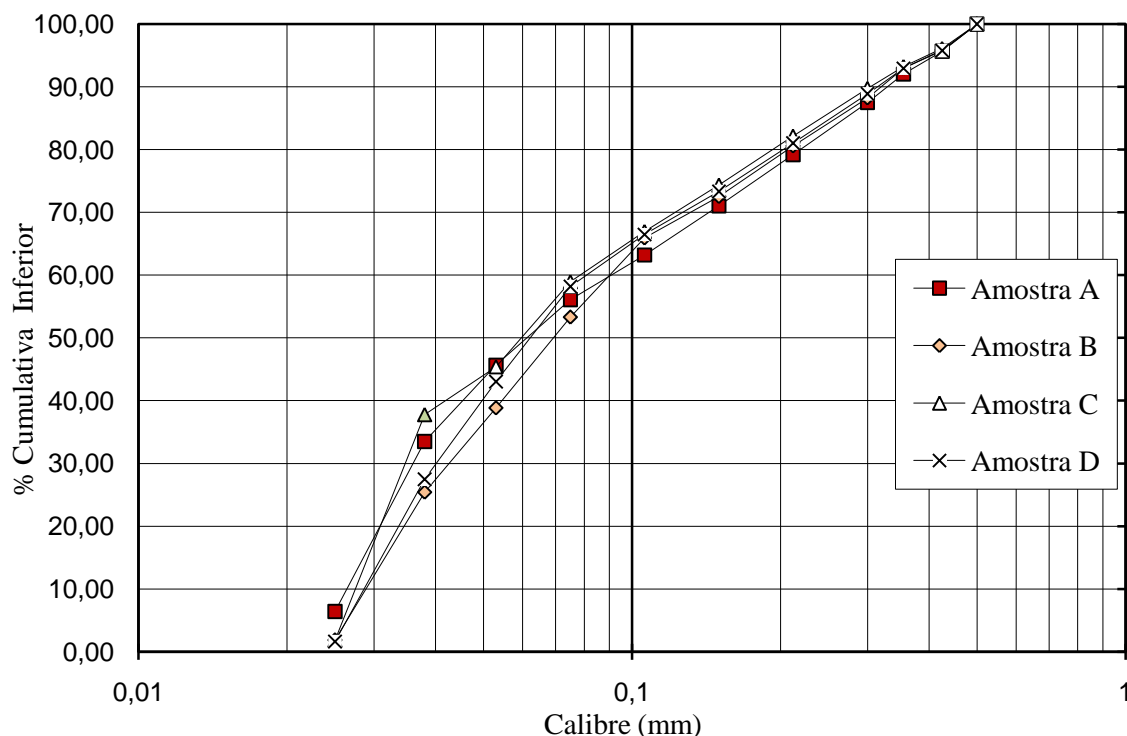


Figura 5.16 – Percentagem cumulativa inferior do produto de cominuição de calibre <0,5 mm.

Neste caso, as razões de fragmentação aparente e a 80% são na ordem de 8 e 10,072, respectivamente

5.5.2. Amostragem do Produto de Cominuição <0,5mm

Para o estudo da amostragem do produto de cominuição <0,5mm utilizaram-se os valores obtidos na análise granulometria e as expressões (3.2) e (3.4). Através da expressão (3.4) foi calculado o calibre médio das partículas (d_{α}^3) para a classe granulométrica mais grosseira ($d_{\alpha \text{ max}} = 0,5\text{mm}$ e $d_{\alpha \text{ min}} = 0,425\text{mm}$).

Para o cálculo da variância do erro fundamental foi necessário determinar a massa volúmica média das partículas do lote, valores esses determinados pelo método do picnómetro de hélio e apresentados na tabela AII.5 anexo AII. A média da massa total das amostras (50,975g) bem como a média da fracção estimada a variância e o respectivo intervalo de confiança são apresentados na tabela 5.20.

Verifica-se que a variância do erro fundamental é igual a 5,09386E-5 e que a massa média das amostras, μ , se encontram no interior do intervalo de confiança a 95%.

Tabela 5.20 - Estudo da análise granulométrica para calibres <0,5mm

Calibres	Massa (M)	Massa média (μ)	$d_a^3 = \frac{d_a^3 \max + d_a^3 \min}{2}$	$S^2 = \frac{f p d_x^3}{M} \left(\frac{1}{m_a} - g - 2 \right)$	S	Intervalo de confiança 95%
0,5mm	57,6	50,975	0,000101	5,09386E-05	0,00714	$50,964 \leq \mu \leq 50,9864$
	48,4					
	48,7					
	49,5					

5.5.3. Concentração por Crivagem do Produto <0,5mm

A possibilidade de concentração das espécies numa ou em diversas classes granulométricas foi avaliada por conjugação dos resultados de crivagem e de rendimento em bromo (elemento poluente) e cobre e ferro (metais a reciclar), por classe granulométrica.

Assim, a figura 5.17 apresenta em termos de percentagem cumulativa inferior os rendimentos em Br, Cu e Fe para cada fracção granulométrica calculados através da expressão (5.1).

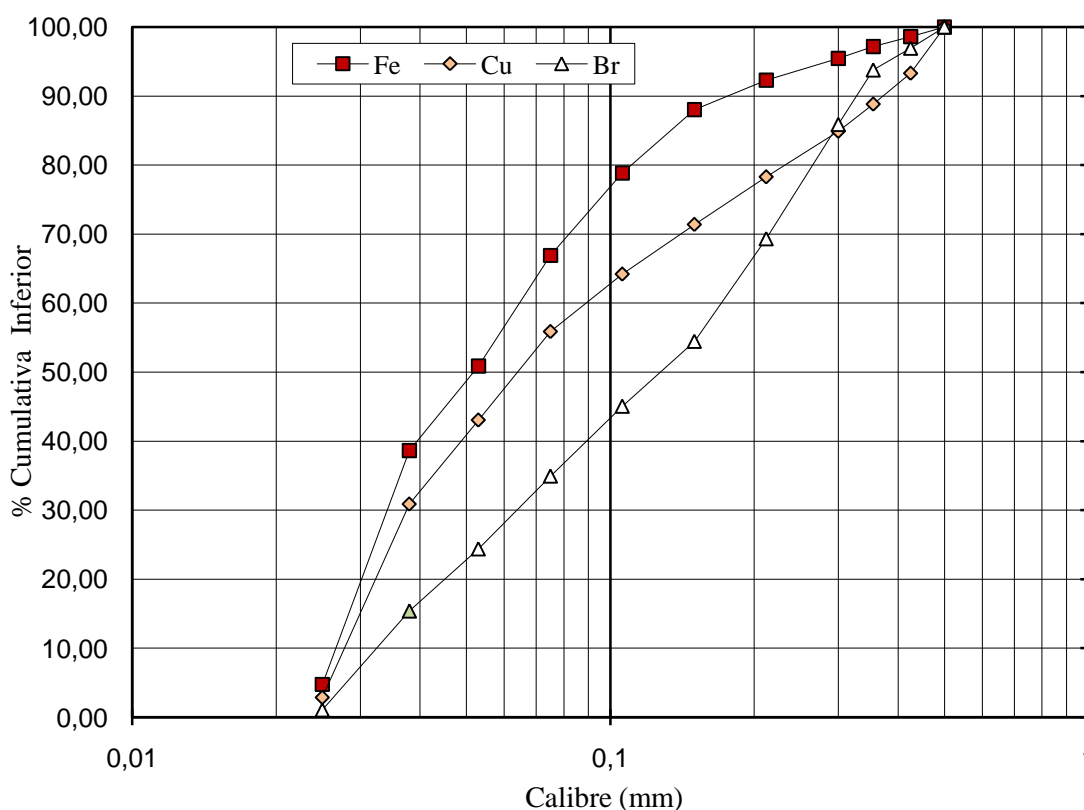


Figura 5.17 – Percentagem cumulativa inferior do produto de concentrado <0,5mm por elemento químico.

A distribuição das curvas cumulativas inferiores dos três elementos químicos, demonstram que 80% do Br e Cu existentes nas PCE encontram-se na fracção granulométrica

inferior a 0,3mm, enquanto que o Fe se desloca para calibres ligeiramente superiores a 0,1mm.

Deste modo e para todo o processo de cominuição com calibre inferior a 0,5mm não ocorre uma concentração significativa com separação dos elementos químicos considerados.

O Cu, Fe e Br concentram-se conjuntamente nas fracções de granulometria fina e/ou média-fina.

5.5.4. Concentração por Flutuação Natural do Produto <0,5mm

5.5.4.1. Plano Factorial de Experiências do Produto <0,5mm

Na tabela 5.21 estão representados os resultados estimados dos coeficientes dos modelos lineares e do teste de hipóteses de significância dos efeitos dos factores baseado no cálculo do estatístico t.

Tabela 5.21 – Estimação dos Coeficientes dos modelos polinomiais do 1º Grau, com termo de interacção para crivo de 0,5mm.

ELEMENTO	VARIÁVEL	COEF.	S	t	PROB.(>T)
Fe	CONSTANTE	64,564	2,697	23,943	0,000
	X ₁	2,999	3,303	0,908	0,415
	X ₂	3,718	3,303	1,126	0,323
	X ₃	-0,244	3,303	-0,074	0,945
	X ₁ X ₂	-1,135	3,303	-0,344	0,748
	X ₁ X ₃	-1,317	3,303	-0,399	0,710
	X ₂ X ₃	-1,526	3,303	-0,462	0,668
	X ₁ X ₂ X ₃	-2,539	3,303	-0,769	0,485
Cu	CONSTANTE	68,387	1,993	34,316	0,000
	X ₁	2,508	2,441	1,027	0,362
	X ₂	3,757	2,441	1,539	0,199
	X ₃	0,705	2,441	0,289	0,787
	X ₁ X ₂	0,497	2,441	0,204	0,849
	X ₁ X ₃	-0,377	2,441	-0,154	0,885
	X ₂ X ₃	1,138	2,441	0,466	0,665
	X ₁ X ₂ X ₃	-0,774	2,441	-0,317	0,767
Br	CONSTANTE	78,557	1,774	44,288	0,000
	X ₁	2,574	2,172	1,185	0,302
	X ₂	6,848	2,172	3,152	0,034
	X ₃	1,733	2,172	0,798	0,470
	X ₁ X ₂	1,357	2,172	0,625	0,566
	X ₁ X ₃	-1,361	2,172	-0,626	0,565
	X ₂ X ₃	2,708	2,172	1,247	0,281
	X ₁ X ₂ X ₃	-0,106	2,172	-0,049	0,963

Os modelos lineares completos para cada elemento são definidos pelas relações:

$$Y_{Fe} = 64,6 + 2,99 X_1 + 3,72 X_2 - 0,244 X_3 - 1,13 X_1 X_2 - 1,32 X_1 X_3 - 1,53 X_2 X_3 - 2,54 X_1 X_2 X_3 \quad (5.20)$$

$$Y_{Cu} = 68,4 + 2,51 X_1 + 3,76 X_2 + 0,705 X_3 + 0,497 X_1 X_2 - 0,377 X_1 X_3 + 1,14 X_2 X_3 - 0,774 X_1 X_2 X_3 \quad (5.21)$$

$$Y_{Br} = 78,6 + 2,57 X_1 + 6,85 X_2 + 1,73 X_3 + 1,36 X_1 X_2 - 1,36 X_1 X_3 + 2,71 X_2 X_3 - 0,106 X_1 X_2 X_3 \quad (5.22)$$

De modo a verificar-se a hipótese nula de cada um dos coeficientes ser nulo, calculou-se o estatístico t e a respectiva probabilidade de ser excedido.

Desta forma se a probabilidade calculada for menor que o nível de significância estipulado ($\alpha = 0,05$) esta é considerada como hipótese não nula.

Tal verifica-se somente para o coeficiente do factor X_2 do bromo, tendo este uma probabilidade $P(t > t_{calc}) = 0,034442$, admitindo-se portanto a forma simplificada seguinte para o modelo linear.

$$Y_{Br} = 78,6 + 6,85 X_2 \quad (5.23)$$

A figura 5.18 representa o efeito dos factores significativos do modelo linear simplificado do PFE 2^3 para a flutuação com o produto de calibre $<0,5\text{mm}$, na qual se pode visualizar o comportamento do factor X_2 , tendo em conta a amplitude angular descrita pela recta do respectivo efeito.

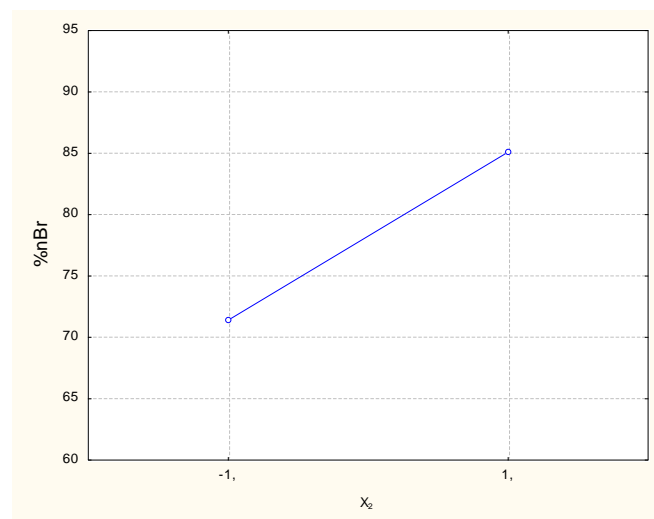


Figura 5.18 - Efeito dos factores significativos do modelo linear simplificado do PFE para produtos $<0,5\text{mm}$

Como tal pode constatar-se que o factor X_2 é o factor principal que apresenta a amplitude angular mais acentuada, tendendo desta forma a ser um factor significativo relativamente ao rendimento em Br. As restantes representações dos efeitos dos factores para o modelo linear completo são apresentadas na figura V.7 do anexoV.

Relativamente aos rendimentos em Cu e Fe também não se verifica qualquer modelo linear simplificado, pelo que as representações dos efeitos dos factores para o modelo linear completo são apresentadas nas figuras V.8 e V9 do anexoV.

Para efectuar a verificação da adequação do modelo apresentado em relação aos valores observados experimentalmente foram usados testes de homogeneidade das variâncias do erro experimental e dos resíduos, sendo para tal apresentado a análise da variâncias em torno da média das respostas, e a regressão total, ilustrados na tabela 5.22.

Tabela 5.22 – Análise da variância em torno da média.

		SS	gl	MS	F
Fe	Modelo	277,45	7	39,636	0,454
	Erro	349,03	4	87,257	
	Regressão total	626,48	11		
	$R^2 = 0,443$				
Cu	Modelo	185,46	7	26,494	0,556
	Erro	190,63	4	47,658	
	Regressão total	376,09	11		
	$R^2 = 0,493$				
Br	Modelo	540,52	7	77,217	2,045
	Erro	151,02	4	37,756	
	Regressão total	691,54	11		
	$R^2 = 0,782$				

Para um nível de significância de 5%, obtém-se um $F_{0,05;1;4} = 7,709$ (Pereira 1998), analisando a tabela 5.23 ANOVA verifica-se que nem todos os factores são significativos.

Somente o X_2 do Br poderia prever um modelo adequado valor esse que permitiria a aceitação do modelo previamente apresentado como adequado se o estatístico F também o confirmasse, para tal verifica-se que o valor do F observado é superior ao valor do F crítico ($F_{0,05;7;4} = 6,094$) tendo em conta a tabela 5.22. É ainda de notar que o coeficiente de correlação múltipla apresenta o valor de 0,78 (bastante abaixo do limite estipulado) conclui-se pela não-aceitação do modelo.

Tabela 5.23 – ANOVA para crivo de 0,5mm.

ELEMENTO		SS	gl	MS	F	p
Fe	X ₁	71,97	1	71,97	0,82	0,42
	X ₂	110,59	1	110,59	1,27	0,32
	X ₃	0,48	1	0,48	0,01	0,94
	X ₁ X ₂	10,30	1	10,30	0,12	0,75
	X ₁ X ₃	13,88	1	13,88	0,16	0,71
	X ₂ X ₃	18,64	1	18,64	0,21	0,67
	X ₁ X ₂ X ₃	51,58	1	51,58	0,59	0,48
	Error	349,03	4	87,26		
	Total SS	626,48	11			
Cu	X ₁	50,31	1	50,31	1,06	0,36
	X ₂	112,92	1	112,92	2,37	0,20
	X ₃	3,98	1	3,98	0,08	0,79
	X ₁ X ₂	1,97	1	1,97	0,04	0,85
	X ₁ X ₃	1,14	1	1,14	0,02	0,88
	X ₂ X ₃	10,35	1	10,35	0,22	0,67
	X ₁ X ₂ X ₃	4,79	1	4,79	0,10	0,77
	Error	190,63	4	47,66		
	Total SS	376,09	11			
Br	X ₁	53,02	1	53,02	1,40	0,30
	X ₂	375,15	1	375,15	9,94	0,03
	X ₃	24,04	1	24,04	0,64	0,47
	X ₁ X ₂	14,73	1	14,73	0,39	0,57
	X ₁ X ₃	14,81	1	14,81	0,39	0,57
	X ₂ X ₃	58,67	1	58,67	1,55	0,28
	X ₁ X ₂ X ₃	0,09	1	0,09	0,00	0,96
	Error	151,02	4	37,76		
	Total SS	691,54	11			

5.5.4.2. Caracterização por Difraccção de Raios X de Produtos de Flutuação – Calibre <0,5mm

Os difractogramas efectuados nas amostras retiradas dos ensaios 8, 1 e 10 dão um panorama geral, em comparação com o TQ do andamento da operação de flutuação com produto de calibre inferior a 0,5mm.

Na figura 5.19 observam-se três espectros de DRX correspondentes ao AF e F, do ensaio 8, e ao TQ <0,5mm.

Este ensaio é de todos o que demonstra maior amplitude de variação da intensidade do cobre.

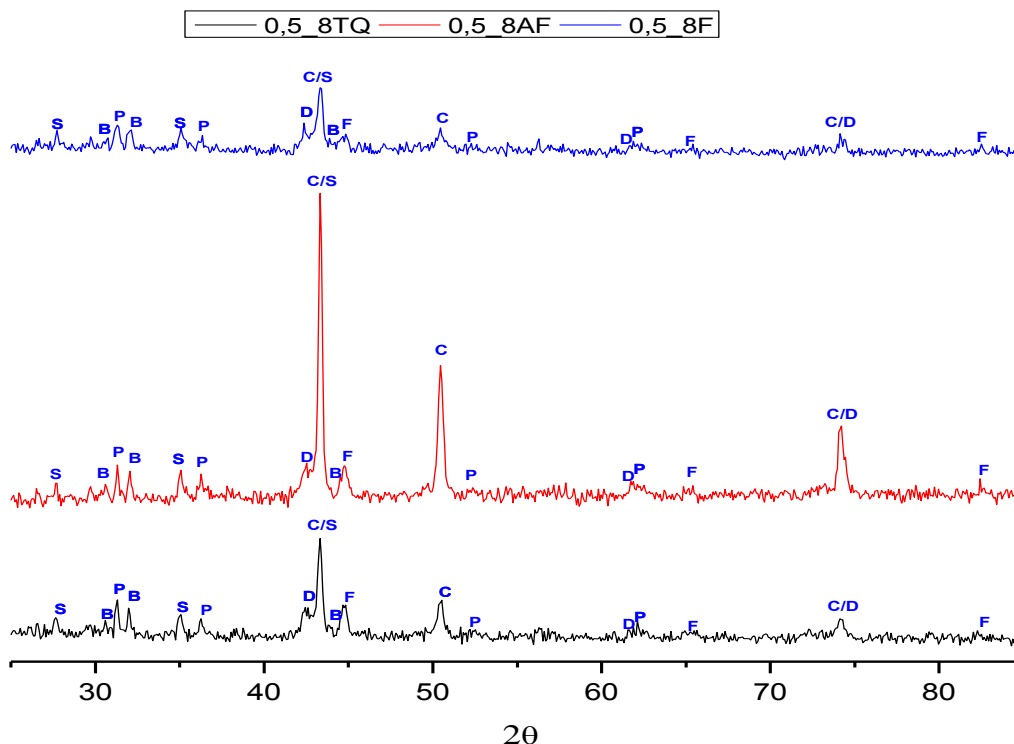


Figura 5.19 - Espectro de DRX para as amostras de TQ, 8AF e 8F, para calibre < 0,5mm B) Estanho (Sn); C) Cobre (Cu); D) Oxido de Cobre (CuO); P) Chumbo (Pb); S) Alumina (Al₂O₃); F) Ferro (Fe).

Observa-se uma concentração considerável de Cu no produto AF. De notar que esta é a granulometria que poderia proporcionar melhores condições a uma análise de DRX uma vez que o varrimento da pastilha foi efectuada, numa superfície em que estava minimizada a probabilidade de ocorrência de aglomerados de determinado componente devido ao seu tamanho granulométrico.

Nas figuras AVI.5 e AVI.6 do anexo VI pode observar-se a variação de intensidades dos componentes mineralógicos nos produtos dos ensaios de flutuação 1 e 10.

6. Conclusões

A análise dos resultados obtidos ao longo do trabalho permite concluir que, as etapas de cominuição e amostragem são de todo cruciais. A amostragem valida todos os resultados obtidos uma vez que ficou demonstrado a sua representatividade em cada um dos calibres, bem como que o erro relativo da mesma diminui no decorrer do processo de cominuição.

A concentração por crivagem conclui que para os calibres $<4\text{mm}$ e $<1,7\text{mm}$ ocorre de facto alguma separação com Cu e Br em calibres mais grosseiros e Fe nas fracções mais finas.

Para calibres $<0,5\text{mm}$ não ocorre concentração significativa dos elementos químicos considerados uma vez que estes se concentram conjuntamente nas fracções granulométricas fina e/ou média-fina.

Na concentração por flutuação natural, os modelos lineares completos reflectem a evolução do rendimento de cada espécie química em estudo. Por outro lado os modelos simplificados permitem a estimação dos rendimentos, utilizando somente os factores significativos. A tabela 6.2 apresenta os modelos lineares completos obtidos em cada calibre e para cada espécie química. Em cada calibre foi possível obter um modelo linear simplificado, tendo por base a determinação da significância dos vários factores pelo teste de hipóteses com estatístico t. Com calibres $<4\text{mm}$, o rendimento do Cu pode ser estimado tendo X_1 como factor significativo, ocorrendo também alguma separação do Br no ensaio 7 uma vez que apresenta rendimentos $\sim 60\%$ no flutuado e o Fe e Cu com rendimentos superiores a 90% no afundado.

Para calibres $<1,7\text{mm}$, a estimação do rendimento do Br pode ser realizada com os factores X_2 e X_1X_2 significativos, ao passo que para calibres $<0,5\text{mm}$ o rendimento em Fe será estimado tendo X_2 como factor significativo. Para aprofundar o estudo destes modelos um segundo teste de hipóteses com o estatístico F (Fisher- Senedecor) foi efectuado, tendo confirmado que de todos os modelos matemáticos simplificados aquele que melhor representava o andamento global dos ensaios de concentração por flutuação era o modelo simplificado para calibres $< 1,7\text{mm}$.

Com base neste modelo linear foram ainda realizados dois ensaios. Um deles tinha como objectivo a optimização das condições experimentais tendo-se verificado um melhoramento no rendimento em Br (previsto pela visualização da superfície de resposta do modelo), uma vez que o máximo obtido inicialmente na concentração de Br no flutuado aumentou de 69%

para 79% e um melhoramento ligeiro no rendimento do Cu que aumentou de 27% para 36% com as novas condições de ensaio

O outro ensaio, um ensaio com características de apuramento, também ele foi benéfico para o processo de concentração, visto que permitiu atingir um rendimento em Cu da ordem de 80%.

Tabela 6.1 - Modelos lineares para concentração por flutuação natural

Calibres		Modelos Lineares Completos	Modelos lineares simplificados
<4mm	Fe	$Y_{Fe}=9,94+0,879X_1+0,359X_2-0,140X_3+0,105X_1X_2+0,946X_1X_3+0,656X_2X_3+0,549X_1X_2X_3$	
	Cu	$Y_{Cu}=9,44+1,23X_1+0,955X_2+0,475X_3+0,0319X_1X_2+0,568X_1X_3+0,576X_2X_3+0,435X_1X_2X_3$	$Y_{Cu}=9,44+1,23 X_1$
	Br	$Y_{Br}=43,3+3,09X_1+10,2X_2+3,74X_3-2,43X_1X_2-0,974X_1X_3+1,52X_2X_3-1,63X_1X_2X_3$	
<1,7mm	Fe	$Y_{Fe}=19,6+1,42X_1+0,502X_2-1,49X_3+0,689X_1X_2+0,182X_1X_3+0,466X_2X_3+0,00873 X_1X_2X_3$	
	Cu	$Y_{Cu}=28,49+1,63 X_1+1,66 X_2-0,402 X_3-0,2096 X_1X_2+0,278 X_1X_3+1,84 X_2X_3-0,184 X_1X_2X_3$	
	Br	$Y_{Br}=50,3-1,41 X_1+10,4 X_2+0,94 X_3-5,22 X_1X_2+2,93 X_1X_3+3,06 X_2X_3+2,12 X_1X_2X_3$	$Y_{Br}=50,3+10,4X_2-5,22 X_1X_2$
<0,5mm	Fe	$Y_{Fe}=64,6+2,99 X_1+3,72 X_2-0,244X_3-1,13X_1X_2-1,32X_1X_3-1,53X_2X_3-2,54 X_1X_2X_3$	$Y_{Fe}=64,6+3,72 X_2$
	Cu	$Y_{Cu}=68,4+2,51X_1+3,76X_2+0,705X_3+0,497X_1X_2-0,377X_1X_3+1,14X_2X_3-0,774 X_1X_2X_3$	
	Br	$Y_{Br}=78,6+2,57X_1+6,85X_2+1,73X_3+1,36X_1X_2-1,36 X_1X_3+2,71X_2X_3-0,106 X_1X_2X_3$	

Os ensaios de fusão realizados com os produtos afundados ricos em Cu de ambos os ensaios permitiram obter uma maior presença de Cu na fase metálica, bem como recolher nas paredes dos cadinhos aglomerados de volatilização ricos em Zn.

Os ensaios de concentração com o separador magnético *Frantz*, efectuados segundo um PFE 2², proporcionaram a obtenção dos modelos matemáticos completos:

$$Y_{Fe}=57,25+4,25 X_1+1,25 X_2$$

$$Y_{Cu}=33,25+8,25 X_1+7,25 X_2$$

$$Y_{Br}=24,50+8,25 X_1+6,00 X_2$$

Que apesar de não terem sido considerados adequados, poderão servir de base para novos estudos, abrindo os horizontes para futuros ensaios de concentração com o separador

magnético *Frantz*. Os ensaios de concentração por separação magnética com barra revelaram que este processo pode ser englobado no diagrama de tratamento e actuar como uma relavagem do flutuado, uma vez que permite a concentração do Fe na fracção magnética.

A caracterização por difracção de raios-X, identificando as espécies existentes no flutuado e afundado, permitiu concluir que nos ensaios de flutuação natural em célula a concentração de Cu e Fe ocorre preferencialmente no afundado, pelo que esta operação deverá ser conduzida com objectivos de flutuação inversa, isto é com objectivos de maximização da concentração dos metais, nomeadamente Cu e Fe, cuja separação a jusante se considera perfeitamente viável por separação magnética.

7. Bibliografia

Agência Portuguesa do ambiente.

<http://www.apambiente.pt/politicasambiente/Residuos/dossiers/Paginas/default.aspx> (acedido em 25 de Novembro de 2008).

Alter, Harvey. “The recovery of plastics from waste with reference to froth flotation.” 17 de Maio de 2004: 119-132.

ANREEE- *Associação nacional para o registo de equipamentos eléctricos e electrónicos/estatísticas.* <http://www.anreee.pt/> (acedido em 20 de Setembro de 2008).

Araújo, Mishene Christie Pinheiro Bezerra de, Arthur Pinto Chaves, Denise Croce Romano Espinosa, e Jorge Alberto Soares Tenório. “Electronic scraps – Recovering of valuable materials from parallel wire cables.” 25 de Setembro de 2007: 2177-2182.

Charles J. Moon, M. K. G. Whateley, Anthony M. Evans, William L. Barrett. *Introduction to Mineral Exploration.* Blackwell Publishing, 2006.

Chien, Yi-Chi, H. Paul Wang, Kuen-Song Lin, Y. -J Huang, e Y.W. Yang. “Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes.” 5 de Junho de 1999: 383-387.

Control, Instruction Frantz Low Field. “Instructions for use with Barrier laboratory separator (Model LB-1) equipped with regulated power supply.”

Cui, Jirang. “Mechanical recycling of consumer electronic scrap.” *Tese de licenciatura.* 2005.

Cui, Jirang, e Eric Forssberg. “Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review.” *Journal of Hazardous Materials* , 2003: 243-263.

—. “Characterization of shredded television scrap and implications for materials recovery.” *Waste Management*, 2006.

Cunha, M.L, e M.M.R.A Lima. “Dismantling or direct mechanical treatment two routes to recycle electronic circuit board.”

Cunha, Maria Lucelinda. *Actas da disciplina de Reciclagem de materiais, DCM, 2006/2007.*

Cunha, Maria Lucelinda Ferreira Alcântara da. *Contribuição para o estudo da lixiviação da sulfuretos complexos*. Lisboa, 1990.

Cunha, Maria Lucelinda, Isabel Ferreira, e M.M.R.A Lima. “Scrap of the Electrical and Electronic Industries: A Raw Materials Source.” *Paper*” N° PA0489, *Proceedings of “Waste 2004 - Integrated Waste Management and Pollution Control, Policy and Practice, Research and Solutions Biennial International Conference”*, oral presentation, www.thewasteconference.com, (ISBN 0-9539301-2-8). U.K: Stratford-upon-Avon, 28-30 de Setembro de 2004. 863-872.

Cunha, Maria Lucelinda, M.M.R.A Lima, e Isabel Ferreira. “Dismantling or Direct Mechanical Treatment: Two Routes to Recycle Electronic Circuit Boards.” *Proceedings of “Securing the Future - International Conference on Mining and the Environment, Metals and Energy Recovery”*, oral presentation, www.securing2005.skelleftea.se, (ISBN: 91-9751190-1-4). Vol. 1. Skellefteå, 27 Junho - 1 Julho de 2005. 191-200.

Dias, Carlos. *Raios X*. 1998/1999.

<http://sme.dcm.fct.unl.pt/u/dias/docencia/FESI/7.RaiosX.PDF> (acedido em 11 de Novembro de 2008).

Doncaster, C. Patrick, e Andrew Davey. *Analysis of Variance and Covariance: How to Choose and Construct Models for the Life Sciences*. Cambridge University Press, 2007.

Duan, Chenlong, Xuefeng Wen, Changsheng Shi, Yuemin Zhao, Baofeng Wen, e Yaquun He. “Recovery of metals from waste printed circuit boards by a mechanical method using a water medium.” 2008.

Eionet-European Topic Centre on Sustainable Consumption and Production. 9 de Maio de 2008. <http://scp.eionet.europa.eu/themes/waste/#6> (acedido em 24 de Novembro de 2008).

Fernandes, Francisco Rego, Gerson Matos, Zuleica Castilhos, e Adão Luz. *Tendências Tecnológicas Brasil 2015 Geociências e Tecnologia Mineral*. Rio de Janeiro: Cetem/Mct, 2007.

Ferreira, Isabel, Maria Lucelinda Cunha, e M.M.R.A Lima. “Reciclagem de Sucata das Indústrias Eléctrica e Electrónica: Problemática do Desmantelamento de Placas de Circuitos

Electrónicos.” *oral presentation, 8ª Conferência Nacional de Ambiente*. Lisboa, 27-29 de Outubro de 2004. Acta de resumos: 285-286.

Ferreira, Prof. Ana. “Tabela ANOVA no modelo de regressão linear simples.” *Estatística e Delineamento*. 2007/2008. http://www.isa.utl.pt/dm/estdel/07-08/estdel.html#INFORMA%C7%C3O_GERAL (acedido em 30 de Outubro de 2007).

Fuerstenau, Maurice, Graeme Jameson, e Roe-Hoan Yoon. *Froth Flotation*. SME, 2007.

Hardeo, Sahai, e Ageel Mohammed. *The Analysis of Variance: Fixed, Random, and Mixed Models*. Springer, 2000.

Hess, H.H. “Notes on operation of Frantz isodynamic magnetic separator.” Instructions devices, Princeton University, USA, 1966.

Huisman, Jaco, et al. *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)*. Hermann-Ehlers-Str. 10, D-53113 Bonn, Germany: United nations university, 2007.

Kinoshita, T, S. Akita, N. Kobayashi, S. Nii, F. Kawaizumi, e K. Takahashi. “Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing.” 26 de Novembro de 2002: 73-79.

Li, Jia, Zhenming Xu, e Yaohe Zhou. “Application of corona discharge and electrostatic force to separate metals and nonmetals from crushed particles of waste printed circuit boards.” 14 de Setembro de 2006: 233-238.

Li, Jianzhi, e Shivastava Puneet. “Printed Circuit Board Recycling: A State-of-the-Art Survey.” 2004: 33-42.

Lima, M.M.R.A, Isabel Ferreira, e Maria Lucelinda Cunha. “Reciclagem de Sucata das Indústrias Eléctrica e Electrónica: Aptidão à Separação Magnética em Placas de Circuitos Electrónicos.” *oral presentation, 8ª Conferência Nacional de Ambiente*. Lisboa, 27-29 de Outubro de 2004. Acta de resumos: 287-289.

Mair, Patrick. *Interpreting Standard and Nonstandard Log-Linear Models*. Waxmann, 2006.

McKetta, John J. *Unit Operations Handbook - 2 Volume Set*. Informa Health Care, 1993.

Murugan, R. Vetri, S. Bharat, Abhijit P. Deshpande, Susy Varughese, e Prathap Haridoss. “Milling and separation of the multi-component printed circuit board materials and the analysis of elutriation based on a single particle model.” 25 de Julho de 2007: 169-176.

Nave, Carl. 2003. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/Tables/magprop.html> (acedido em 10 de Dezembro de 2008).

Neto, Ricardo. “Sistemade Gestão de Resíduos de Equipamentos Eléctricos e Electrónico.” Lisboa, 2007.

Ogliari, Paulo José. “Curso de Análise de Regressão.” 2004. <http://www.inf.ufsc.br/~ogliari/> (acedido em 1 de Fevereiro de 2009).

Ogunniyi, I.O., e M.K.G. Vermaak. “Investigation of froth flotation for beneficiation of printed circuit board comminution fines.” 27 de Outubro de 2008: 378-385.

Padilha, Angelo Fernando. *Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades*. Hemus, 1997.

Padilha, Angelo, e Francisco Filho. *Tecnicas de Analise Microestructural*. Hemus, 1985.

Park, Young Jun, e Derek J. Fray. “Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards.” 2008.

Pereira, Zulema Lopes. “Planeamento controlo da qualidade.” Texto de Apoio, 1998.

Portal do ambiente online. Grupo about. 2000. <http://www.ambienteonline.pt/gca/?id=1> (acedido em 10 de Outubro de 2007).

Rodrigues, Angela Cassia. “Impactos Sócio-Ambientais dos residuos de equipamentos elétricos e eletrônicos: Estudo da cadeia pós consumo no Brasil.” Piracicaba, 2007.

Scapin, Valdirene Oliveira. *Aplicação da fluorescência de raios- X (WDXRF): Determinação da espessura e composição química de filmes finos*. Tese de Mestrado, São Paulo: Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, 2004.

Silva, Luiz Bueno da, e Antônio Souto Coutinho. “Regressão Linear.” 2002. <http://www.ct.ufpb.br/ceset/> (acedido em 8 de Janeiro de 2009).

Silva, Ricard, Virgílio Nascimento Filho, e Carlos Appoloni. *Fluorescência de raios-X por dispersão em energia*. Aplicada Laboratório de Física Nuclear Aplicada, Universidade Estadual de Londrina, Paraná: Publicação técnica– PT 01/04, 2004.

Tohka, Antti, e Harri Lehto. *Mechanical and Thermal Recycling of Waste from Electric and Electrical Equipment*. Helsinki: Antti Tohka and Laboratory of Energy Engineering and Environmental Protection, 2005.

Turkenich, A.M, e U.D. Baranov. “The Barrier magnetic separator for the treatment of weakly magnetic orles: laboratory - sacale investigations and industrial tests.” *Magnetic and Electrical Separation*, 2002: 239-249.

Univercidade do Minho. *Difracção de raios-X*.

<https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3543/4/3-INDEX.pdf> (acedido em 5 de Janeiro de 2009).

Veit, H.M, e T.R Diehl. “Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap.” *Waste Management*, 2005: 67-74.

Veit, H.M., T.R. Diehl, A.P. Salami, J.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, e J.A.S. Tenório. “Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap.” 28 de Setembro de 2004: 67-74.

Veit, Hugo Marcelo, Andréa Moura Bernardes, Daniel Assumpção Bertuol, e Cláudia Trindade Oliveira. “Utilização de processos mecânicos e eletroquímicos para reciclagem de cobre de sucatas eletrônicas.” Junho de 2008: 159-164.

Veit, Hugo Marcelo, Andréa Moura Bernardes, Jane Zoppas Ferreira, Jorge Alberto Soares Tenório, e Célia de Fraga Malfatti. “Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy.” 7 de May de 2006: 1704-1709.

Wang, Hongtao, Maya Hirahara, Motonobu Goto, e Tsutomu Hirose. “Extraction of flame retardants from electronic printed circuit board by supercritical carbon dioxide.” 31 de Março de 2003: 251-256.

Wills, Barry A., e Tim Napier-Munn. *Will's Mineral Processing Tecnology*. Elsevier, 2006.

Wu, Jiang, Jia Li, e Zhenming Xu. “Electrostatic separation for multi-size granule of crushed printed circuit board waste using two-roll separator.” 14 de Fevereiro de 2008: 230-234.

Yoo, Jae-Min, Jinki Jeong, Kyoungkeun Yoo, Jae-chun Lee, e Wonbaek Kim. “Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill.” 27 de Junho de 2008: 1132-1137.

Zhang, Shunli, e Eric Forssberg. “Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap.” 20 de Setembro de 1997. 247-269.

—. “Optimization of electrodynamic separation for metals recovery from electronic scrap.” 20 de Março de 1998: 142-162.

7.1. Legislação

- *Decreto-Lei n.º 178/2006 de 5 de Setembro do Ministério do ambiente, do ordenamento do território e do desenvolvimento regional.*
- *Decreto-Lei n.º 230/2004 de 10 de Dezembro.*
- *Directiva 2002/96/CE do parlamento europeu e do conselho de 27 de Janeiro de 2003 relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE).*
- *Directiva 2003/108/CE do parlamento europeu e do conselho de 8 de Dezembro de 2003 que altera a directiva 2002/96/CE relativa aos resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE).*
- *Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)*

Anexos

Anexo I – Evolução de Preços de Diversos Materiais entre 2005 e 2007

Tabela AI.1 – Preços (€/Kg) de diversos materiais entre 2005 – 2007 (Huisman, et al. 2007)

Materiais e preços	2005	2006	2007
Fe	€0,15	€0,22	€0,22
Aço inoxidável	€2,32	€2,90	€3,96
Cu	€3,04	€5,34	€4,02
Ag	€193	€283	€326
Au	€11.753	€15.388	€15.721
Pd	€5,364	€8,324	€7,990
Al	€1,64	€1,80	€2,06
Mg	€1,56	€1,57	€1,58
As	€1,52	€1,64	€10,40
Be	€275,6	€207,6	€259,4
Bi	€5,34	€3,89	€15,40
Cd	€1,03	€2,20	€2,83
Co	€42,20	€27,50	€20,22
Cr	€4,20	€3,46	€2,11
Hg	€7,93	€14,80	€11,31
Li	€3,49	€0,71	€0,66
Mn	€2,18	€2,83	€2,63
Ni	€12,08	€18,73	€27,97
Pb	€0,80	€0,99	€1,25
Sb	€2,19	€3,89	€3,90
Sn	€6,04	€6,26	€9,34
Zn	€1,13	€2,42	€1,49
Plásticos gerais	€0,40	€0,40	€0,40
ABS	€1,46	€1,73	€1,54
ABS/PC	€1,72	€1,83	€2,84
Outros plásticos	€0,30	€0,30	€0,30
PC	€2,85	€2,85	€2,72
PE (HD)	€1,07	€1,18	€1,07
PE (LD)	€1,18	€0,97	€1,23
PET	€0,78	€0,78	€0,66
PMMA	€3,05	€3,05	€2,92
PP	€1,01	€1,14	€1,30
PS (HI)	€1,24	€1,32	€1,17
PUR	€3,66	€3,66	€3,50
PVC	€1,30	€1,30	€1,25
Cerâmicos	€0,04	€0,04	€0,04
Br	€0,55	€0,55	€0,55
Isobutano	€0,10	€0,10	€0,10

Anexo II – Distribuição Granulométrica, Razões de Fragmentação e Análise Granulométrica dos Produtos das Várias Etapas de Cominuição

Tabela AII.1 - Calculo da distribuição granulométrica do produto de fragmentação <10mm

Classes Granulométrica	Abertura Nominal	Amostra A			Amostra B			Amostra C			Amostra D		
		Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior	Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior	Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior	Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior
+10	10	0	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00
-10 +6,7	6,7	3,1	3,16	96,84	1,10	1,23	98,77	2,70	2,83	97,17	2,10	2,36	97,64
- 6,7 +4,75	4,75	9,4	9,59	87,24	10,40	11,61	87,17	8,60	9,01	88,17	8,20	9,22	88,41
-4,75 +3,35	3,35	15,3	15,61	71,63	15,20	16,96	70,20	16,00	16,75	71,41	13,60	15,30	73,12
- 3,35 +2,36	2,36	13,6	13,88	57,76	11,00	12,28	57,92	12,10	12,67	58,74	11,10	12,49	60,63
-2,36 +1,7	1,7	9,2	9,39	48,37	8,70	9,71	48,21	9,10	9,53	49,21	8,40	9,45	51,18
-1,7 +1,18	1,18	9	9,18	39,18	7,90	8,82	39,40	9,60	10,05	39,16	8,90	10,01	41,17
- 1,18 +0,85	0,85	5,8	5,92	33,27	6,00	6,70	32,70	6,00	6,28	32,88	5,80	6,52	34,65
-0,85 +0,6	0,6	5,8	5,92	27,35	4,30	4,80	27,90	6,50	6,81	26,07	6,00	6,75	27,90
- 0,6 +0,425	0,425	4,7	4,80	22,55	4,40	4,91	22,99	4,40	4,61	21,47	4,40	4,95	22,95
-0,425 +0,355	0,355	1,9	1,94	20,61	1,90	2,12	20,87	1,80	1,88	19,58	1,80	2,02	20,92
-0,355 +0,212	0,212	4,8	4,90	15,71	4,50	5,02	15,85	4,40	4,61	14,97	4,30	4,84	16,09
-0,212 +0,15	0,15	2,4	2,45	13,27	2,30	2,57	13,28	2,30	2,41	12,57	2,30	2,59	13,50
-0,15 +0,106	0,106	2,7	2,76	10,51	2,60	2,90	10,38	2,40	2,51	10,05	2,50	2,81	10,69
- 0,106 +0,075	0,075	2,2	2,24	8,27	2,10	2,34	8,04	2,00	2,09	7,96	2,00	2,25	8,44
-0,075	(<0,075)	8,1	8,27		7,20	8,04		7,60	7,96		7,50	8,44	
Total		98,00	100,00		89,60	100,00		95,50	100,00		88,90	100,00	

Tabela AII.2 - Calculo da distribuição granulométrica do produto de fragmentação <4mm

Classes Granulométrica	Abertura Nominal	Amostra A			Amostra B			Amostra C			Amostra D		
		Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior	Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior	Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior	Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior
+4	4	0	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00
-4 +3,35	3,35	0,4	0,46	99,54	0,90	1,04	98,96	0,30	0,34	99,66	0,30	0,35	99,65
- 3,35 +2,36	2,36	13,1	15,06	84,48	13,80	16,01	82,95	10,40	11,78	87,88	9,00	10,54	89,11
-2,36 +1,7	1,7	13,2	15,17	69,31	13,40	15,55	67,40	12,20	13,82	74,07	11,90	13,93	75,18
-1,7 +1,18	1,18	10,9	12,53	56,78	9,80	11,37	56,03	10,20	11,55	62,51	10,20	11,94	63,23
- 1,18 +0,85	0,85	7,4	8,51	48,28	7,10	8,24	47,80	7,80	8,83	53,68	7,70	9,02	54,22
-0,85 +0,6	0,6	6,5	7,47	40,80	6,60	7,66	40,14	7,10	8,04	45,64	7,00	8,20	46,02
- 0,6 +0,425	0,425	5,5	6,32	34,48	5,50	6,38	33,76	6,10	6,91	38,73	6,10	7,14	38,88
-0,425 +0,355	0,355	2,8	3,22	31,26	2,30	2,67	31,09	2,90	3,28	35,45	3,50	4,10	34,78
-0,355 +0,212	0,212	6	6,90	24,37	5,90	6,84	24,25	6,70	7,59	27,86	6,60	7,73	27,05
-0,212 +0,15	0,15	3,1	3,56	20,80	3,00	3,48	20,77	3,60	4,08	23,78	3,40	3,98	23,07
-0,15 +0,106	0,106	3,2	3,68	17,13	3,00	3,48	17,29	3,70	4,19	19,59	3,50	4,10	18,97
- 0,106 +0,075	0,075	3	3,45	13,68	2,70	3,13	14,15	3,40	3,85	15,74	3,00	3,51	15,46
- 0,075 +0,053	0,053	3,2	3,68	10,00	3,00	3,48	10,67	3,60	4,08	11,66	3,40	3,98	11,48
- 0,053 +0,038	0,038	2,8	3,22	6,78	2,80	3,25	7,42	3,50	3,96	7,70	3,20	3,75	7,73
-0,038	(<0,038)	5,9	6,78		6,40	7,42		6,80	7,70		6,60	7,73	
Total		87,00	100,00		86,20	100,00		88,30	100,00		85,40	100,00	

Tabela AII.3 - Calculo da distribuição granulométrica do produto de fragmentação <1,7mm

Classes Granulométrica	Abertura Nominal	Amostra A			Amostra B			Amostra C			Amostra D		
		Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior	Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior	Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior	Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior
+1,7	1,7	0,00	0,00	100,00	0	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00
- 1,7 +1,18	1,18	6,90	9,50	90,50	7,9	11,38	88,62	8,40	11,98	88,02	9,10	13,06	86,94
- 1,18 +0,85	0,85	10,30	14,19	76,31	9,9	14,27	74,35	9,50	13,55	74,47	9,40	13,49	73,46
-0,85 +0,6	0,6	8,10	11,16	65,15	7,4	10,66	63,69	7,40	10,56	63,91	7,30	10,47	62,98
- 0,6 +0,425	0,425	6,90	9,50	55,65	6,2	8,93	54,76	6,50	9,27	54,64	5,70	8,18	54,81
-0,425 +0,355	0,355	2,40	3,31	52,34	2,9	4,18	50,58	2,80	3,99	50,64	2,40	3,44	51,36
-0,355 +0,3	0,3	2,50	3,44	48,90	2,5	3,60	46,97	2,20	3,14	47,50	1,10	1,58	49,78
-0,3 +0,212	0,212	5,00	6,89	42,01	4,8	6,92	40,06	3,80	5,42	42,08	1,90	2,73	47,06
-0,212 +0,15	0,15	3,60	4,96	37,05	3,4	4,90	35,16	3,50	4,99	37,09	4,50	6,46	40,60
-0,15 +0,106	0,106	3,80	5,23	31,82	3,8	5,48	29,68	3,00	4,28	32,81	4,10	5,88	34,72
- 0,106 +0,075	0,075	3,60	4,96	26,86	0,5	0,72	28,96	4,20	5,99	26,82	4,30	6,17	28,55
- 0,075 +0,053	0,053	5,10	7,02	19,83	3,4	4,90	24,06	5,10	7,28	19,54	5,10	7,32	21,23
- 0,053 +0,038	0,038	5,50	7,58	12,26	4,9	7,06	17,00	4,40	6,28	13,27	4,80	6,89	14,35
	(<0,038)	8,90	12,26		11,8	17,00		9,30	13,27		10,00	14,35	
Total		72,60	100,00		69,40	100,00		70,10	100,00		69,70	100,00	

Tabela AII.4 - Calculo da distribuição granulométrica do produto de fragmentação < 0,5mm

Classes Granulométrica	Abertura Nominal	Amostra A			Amostra B			Amostra C			Amostra D		
		Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior	Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior	Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior	Massa (g)	Massa (%)	% Cumul. Inferior
+0,5	0,5	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00
-0,5 +0,425	0,425	2,50	4,34	95,66	2,00	4,13	95,87	1,90	3,90	96,10	2,10	4,24	95,76
-0,425 +0,355	0,355	2,10	3,65	92,01	1,40	2,89	92,98	1,40	2,87	93,22	1,40	2,83	92,93
-0,355 +0,3	0,3	2,60	4,51	87,50	2,30	4,75	88,22	1,70	3,49	89,73	2,00	4,04	88,89
-0,3 +0,212	0,212	4,80	8,33	79,17	3,70	7,64	80,58	3,70	7,60	82,14	3,90	7,88	81,01
-0,212 +0,15	0,15	4,70	8,16	71,01	3,90	8,06	72,52	3,80	7,80	74,33	3,80	7,68	73,33
-0,15 +0,106	0,106	4,50	7,81	63,19	3,20	6,61	65,91	3,60	7,39	66,94	3,40	6,87	66,46
- 0,106 +0,075	0,075	4,10	7,12	56,08	6,10	12,60	53,31	3,90	8,01	58,93	4,10	8,28	58,18
- 0,075 +0,053	0,053	6,00	10,42	45,66	7,00	14,46	38,84	6,60	13,55	45,38	7,50	15,15	43,03
- 0,053 +0,038	0,038	7,00	12,15	33,51	6,50	13,43	25,41	3,70	7,60	37,78	7,70	15,56	27,47
-0,038 +0,025	0,025	15,60	27,08	6,42	11,40	23,55	1,86	17,50	35,93	1,85	12,80	25,86	1,62
	(<0,025)	3,70	6,42		0,90	1,86		0,90	1,85		0,80	1,62	
Total		57,60	100,00		48,40	100,00		48,70	100,00		49,50	100,00	

Tabela AII.5 – Resultados da picnometria de hélio dos produtos de cominuição

	4mm	1,7mm	0,5mm
Massa (g) $\equiv \mu$	7,08	5,99	5,01
Volume (cm ³)	2,74	2,33	2,07
ρ (g/cm ³)	2,58	2,57	2,42
S	0,0010	0,0015	0,0024
Intervalo de confiança a 95%	7,077 < μ < 7,083	5,985 < μ < 5,995	5,002 < μ < 5,018

Tabela AII.6 – Estudo estatístico e razões de fragmentação das várias etapas de cominuição

Calibre (mm)	Amostras	ϕ_{80}	$\bar{\phi}_{80} = \mu$	S ²	S	Intervalo de confiança a 95%	R ₈₀	R _a
<10	A	4,096	4,078	0,00368	0,0607	3,98 \leq μ \leq 4,174	4,905	2
	B	4,150						
	C	4,059						
	D	4,0061						
<4	A	2,180	2,088	0,02309	0,152	1,85 \leq μ \leq 2,33	1,95	2,5
	B	2,250						
	C	1,990						
	D	1,930						
<1,7	A	0,939	0,979	0,000840	0,029	0,933 \leq μ \leq 1,025	2,13	2,35
	B	0,985						
	C	0,985						
	D	1,008						
<0,5	A	0,222	0,207	0,000136	0,0116	0,189 \leq μ \leq 0,226	10,072	8
	B	0,209						
	C	0,194						
	D	0,204						

Média

$$\bar{\phi}_{80} = \frac{(\phi_{80})_A + (\phi_{80})_B + (\phi_{80})_C + (\phi_{80})_D}{n}$$

AII.1

Variância

$$s^2 = \frac{\sum_i^n [(\phi_{80})_i - \bar{\phi}_{80}]^2}{n-1}$$

AII.2

Intervalo de confiança de 95% segundo t_{Student}

$$\bar{\phi}_{80} - t_{\frac{\alpha}{2}; n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{\phi}_{80} + t_{\frac{\alpha}{2}; n-1} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$t_{\frac{\alpha}{2}; n-1} \Rightarrow t_{\frac{0,05}{2}; 3} = 3,1824$$

AII.3

Relação de fragmentação a 80%

$$R_{80} = \frac{\phi_{a80}}{\phi_{p80}}$$

AII.4

Em que:

ϕ_{80}^a - Calibre a 80% da alimentação;

ϕ_{80}^p - Calibre a 80% do produto de fragmentação

Relação de fragmentação aparente

$$R_a = \frac{B}{g}$$

AII.5

Em que:

B - dimensão da abertura de entrada da alimentação em aparelho de fragmentação, “Boca”;

g – dimensão de abertura de saída dos produtos em equipamentos de fragmentação, “goela”.

Anexo III – Rendimento em Metal nas Distribuições Granulométricas

Tabela AIII.1 - Rendimentos em metal na distribuição granulométrica dos produtos < 4mm.

Abertura Nominal	Massa (g)					Análise Química %			η% em metal			% Cumulativa inferior			
	A	B	C	D	SOMA	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	BR	Fe	Cu	Br	
4	0	0	0	0	0							100,0	100,0	100,0	
3,35	0,4	0,9	0,3	0,3	1,9	12	3	27	0,58	0,09	0,48	99,4	99,9	99,5	
2,36	13,1	13,8	10,4	9	46,3	4	19	38	4,69	13,81	16,36	94,7	86,1	83,2	
1,7	13,2	13,4	12,2	11,9	50,7	2	19	35	2,57	15,12	16,50	92,2	71,0	66,7	
1,18	10,9	9,8	10,2	10,2	41,1	4	22	30	4,16	14,19	11,46	88,0	56,8	55,2	
0,85	7,4	7,1	7,8	7,7	30	5	24	33	3,80	11,30	9,21	84,2	45,5	46,0	
0,6	6,5	6,6	7,1	7	27,2	8	28	28	5,51	11,95	7,08	78,7	33,5	38,9	
0,425	5,5	5,5	6,1	6,1	23,2	8	20	38	4,70	7,28	8,20	74,0	26,3	30,7	
0,355	2,8	2,3	2,9	3,5	11,5	14	22	34	4,08	3,97	3,64	69,9	22,3	27,1	
0,212	6	5,9	6,7	6,6	25,2	7	15	44	4,47	5,93	10,31	65,4	16,4	16,8	
0,15	3,1	3	3,6	3,4	13,1	14	17	33	4,65	3,50	4,02	60,8	12,9	12,8	
0,106	3,2	3	3,7	3,5	13,4	26	12	27	8,82	2,52	3,36	52,0	10,3	9,4	
0,075	3	2,7	3,4	3	12,1	40	10	17	12,26	1,90	1,91	39,7	8,4	7,5	
0,053	3,2	3	3,6	3,4	13,2	42	9	15	14,04	1,86	1,84	25,7	6,6	5,6	
0,038	2,8	2,8	3,5	3,2	12,3	26	9	20	8,10	1,74	2,29	17,6	4,8	3,3	
(<0,038)	5,9	6,4	6,8	6,6	25,7	27	12	14	17,57	4,84	3,35	0,0	0,0	0,0	
TOTAL					346,9										

Tabela AIII.2 - Rendimentos em metal na distribuição granulométrica dos produtos < 1,7mm.

Abertura Nominal	Massa (g)					Análise Química %			η% em metal			% Cumulativa inferior			
	A	B	C	D	SOMA	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	BR	Fe	Cu	Br	
1,7	0	0	0	0	0							100,0	100,0	100,0	
1,18	6,9	7,9	8,4	9,1	32,3	4	20	37	4,83	10,63	13,78	95,2	89,4	86,2	
0,85	10,3	9,9	9,5	9,4	39,1	3	27	32	4,39	17,37	14,42	90,8	72,0	71,8	
0,6	8,1	7,4	7,4	7,3	30,2	4	28	37	4,52	13,92	12,88	86,3	58,1	58,9	
0,425	6,9	6,2	6,5	5,7	25,3	5	24	37	4,73	9,99	10,79	81,5	48,1	48,1	
0,355	2,4	2,9	2,8	2,4	10,5	6	14	43	2,36	2,42	5,20	79,2	45,7	42,9	
0,3	2,5	2,5	2,2	1,1	8,3	6	16	42	1,86	2,19	4,02	77,3	43,5	38,9	
0,212	5	4,8	3,8	1,9	15,5	6	16	44	3,48	4,08	7,86	73,8	39,4	31,0	
0,15	3,6	3,4	3,5	4,5	15	9	20	35	5,05	4,94	6,05	68,8	34,5	25,0	
0,106	3,8	3,8	3	4,1	14,7	15	17	31	8,25	4,11	5,25	60,5	30,4	19,7	
0,075	3,6	0,5	4,2	4,3	12,6	23	19	21	10,84	3,94	3,05	49,7	26,4	16,7	
0,053	5,1	3,4	5,1	5,1	18,7	19	20	21	13,29	6,15	4,53	36,4	20,3	12,2	
0,038	5,5	4,9	4,4	4,8	19,6	19	22	13	13,93	7,10	2,94	22,5	13,2	9,2	
(<0,038)	8,9	11,8	9,3	10	40	15	20	20	22,45	13,16	9,22	0,0	0,0	0,0	
Total					281,8										

Tabela AIII.3 - Rendimentos em metal na distribuição granulométrica dos produtos < 0,5mm.

Abertura Nominal	Massa (g)					Análise Química %			η% em metal			% Cumulativa inferior		
	A	B	C	D	Soma	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	BR	Fe	Cu	Br
0,5	0	0	0	0	0							100,0	100,0	100,0
0,425	2,5	2	1,9	2,1	8,5	5	50	13	1,40	6,70	3,07	98,6	93,3	96,9
0,355	2,1	1,4	1,4	1,4	6,3	7	45	18	1,45	4,47	3,15	97,2	88,8	93,8
0,3	2,6	2,3	1,7	2	8,6	6	29	33	1,69	3,93	7,89	95,5	84,9	85,9
0,212	4,8	3,7	3,7	3,9	16,1	6	26	37	3,17	6,60	16,56	92,3	78,3	69,3
0,15	4,7	3,9	3,8	3,8	16,2	8	27	33	4,26	6,90	14,86	88,0	71,4	54,5
0,106	4,5	3,2	3,6	3,4	14,7	19	31	23	9,17	7,19	9,40	78,9	64,2	45,1
0,075	4,1	6,1	3,9	4,1	18,2	20	29	20	11,95	8,32	10,12	66,9	55,9	34,9
0,053	6	7	6,6	7,5	27,1	18	30	14	16,02	12,82	10,55	50,9	43,1	24,4
0,038	7	6,5	3,7	7,7	24,9	15	31	13	12,26	12,17	9,00	38,6	30,9	15,4
0,025	15,6	11,4	17,5	12,8	57,3	18	31	9	33,87	28,01	14,34	4,8	2,9	1,1
(<0,025)	3,7	0,9	0,9	0,8	6,3	23	29	6	4,76	2,88	1,05	0,0	0,0	0,0
Total					204,2									

Anexo IV - Rendimento nos Ensaios de Concentração por Flutuação

Todos os cálculos efectuados nas tabelas seguintes foram feitos através da expressão AIV.1 para um produto reconstituído.

$$\eta = \frac{F_f}{A_a + F_f} \times 100 \quad (\text{AIV.1})$$

Em que:

F = Massa para elemento no flutuado

f = % elementar para flutuado

A = Massa para elemento no afundado

a = % elementar para afundado

Tabela AIV.1- Rendimentos da flutuação – produto <4mm.

4mm	Nº de Ensaios	Massa de Flutuado(g)	Análise Química %			η% em metal		
			Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
	1	7,93	15	7	34	9,46	7,19	25,18
2	9,50	16	7	32	10,21	9,31	34,91	
3	56,37	14	6	33	9,82	8,75	44,17	
4	56,32	13	6	32	8,79	9,26	50,70	
5	8,03	12	6	37	7,13	6,72	28,30	
6	10,01	15	7	30	9,47	9,37	40,66	
7	59,37	11	6	34	7,79	8,85	59,89	
8	64,58	16	8	33	12,76	13,37	56,01	
9	35,06	13	7	31	7,90	11,11	65,30	
10	35,17	14	7	30	10,37	10,13	43,33	
11	35,79	14	7	31	13,19	9,92	36,47	
12	34,01	13	7	35	12,36	9,30	35,04	
	Nº de Ensaios	Massa de Afundado (g)	Análise Química %			η% em metal		
			Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
1	42,17	27	17	19	90,54	92,81	74,82	
2	40,49	33	16	14	89,79	90,69	65,09	
3	195,97	37	18	12	90,18	91,25	55,83	
4	194,75	39	17	9	91,21	90,74	49,30	
5	41,81	30	16	18	92,87	93,28	71,70	
6	39,85	36	17	11	90,53	90,63	59,34	
7	193,13	40	19	7	92,21	91,15	40,11	
8	185,98	38	18	9	87,24	86,63	43,99	
9	115,49	46	17	5	92,10	88,89	34,70	
10	115,00	37	19	12	89,63	89,87	56,67	
11	113,69	29	20	17	86,81	90,08	63,53	
12	116,14	27	20	19	87,64	90,70	64,96	

Tabela AIV.2 - Rendimentos da flutuação – produto <1,7mm.

1,7mm	Nº de Ensaios	Massa de Flutuado(g)	Análise Química %			η% em metal		
			Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
	1	16,99	13	16	26	20,96	27,99	39,87
	2	19,03	13	16	25	22,07	30,74	45,87
	3	103,08	12	16	26	19,67	27,69	69,28
	4	95,58	12	17	29	23,51	30,33	45,91
	5	14,33	11	16	27	16,70	22,58	34,02
	6	17,66	12	17	25	18,51	27,18	43,25
	7	101,87	11	16	27	17,24	30,37	67,16
	8	107,64	13	16	26	21,84	33,40	64,00
	9	49,76	11	16	28	16,22	23,26	44,80
	10	60,90	12	16	27	21,38	32,11	50,49
	11	57,92	12	16	26	21,10	30,27	46,06
	12	53,13	11	16	27	15,46	25,98	53,25
	Nº de Ensaios	Massa de Afundado (g)	Análise Química %			η% em metal		
			Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
	1	33,31	25	21	20	79,04	72,01	60,13
	2	31,19	28	22	18	77,93	69,26	54,13
	3	148,55	34	29	8	80,33	72,31	30,72
	4	155,50	24	24	21	76,49	69,67	54,09
	5	35,74	22	22	21	83,30	77,42	65,98
	6	32,18	29	25	18	81,49	72,82	56,75
	7	149,45	36	25	9	82,76	69,63	32,84
	8	143,10	35	24	11	78,16	66,60	36,00
9	101,00	28	26	17	83,78	76,74	55,20	
10	89,58	30	23	18	78,62	67,89	49,51	
11	92,80	28	23	19	78,90	69,73	53,94	
12	96,87	33	25	13	84,54	74,02	46,75	

Tabela AIV.3 - Rendimentos da flutuação – produto <0,5mm.

0,5mm	Nº de Ensaios	Massa de Flutuado(g)	Análise Química %			η% em metal		
			Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
	1	33,85	14	26	18	55,70	62,66	69,91
	2	35,89	15	26	17	61,52	65,89	74,85
	3	179,92	14	29	16	63,38	65,36	75,26
	4	204,46	14	29	16	74,82	73,67	86,06
	5	34,30	15	26	17	55,82	61,00	70,47
	6	36,03	15	26	17	66,53	65,82	70,40
	7	197,80	14	30	17	67,55	71,34	87,08
	8	202,04	15	29	15	63,56	75,05	92,01
	9	113,50	21	39	14	81,74	81,17	72,31
	10	110,86	15	27	18	58,08	64,97	88,93
	11	112,14	15	27	17	62,92	68,57	78,72
	12	108,58	15	29	17	63,15	65,14	76,67
	Nº de Ensaios	Massa de Afundado (g)	Análise Química %			η% em metal		
			Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
	1	16,39	23	32	16	44,30	37,34	30,09
	2	14,64	23	33	14	38,48	34,11	25,15
	3	72,78	20	38	13	36,62	34,64	24,74
	4	48,17	20	44	11	25,18	26,33	13,94
	5	16,29	25	35	15	44,18	39,00	29,53
	6	14,31	19	34	18	33,47	34,18	29,60
	7	55,43	24	43	9	32,45	28,66	12,92
	8	52,64	33	37	5	36,44	24,95	7,99
9	38,03	14	27	16	18,26	18,83	27,69	
10	41,38	29	39	6	41,92	35,03	11,07	
11	39,65	25	35	13	37,08	31,43	21,28	
12	43,20	22	39	13	36,85	34,86	23,33	

Tabela AIV.4 - Coeficiente de variação para separação magnética com barra magnética (ensaio 10)

					Média			Desvio padrão			Variância			Intervalo de confiança de 95 %		
Magnético	Ensaios	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
	1	90	86	78	89,25	84,00	76,00	8,25	8,67	12,67	2,87	2,94	3,56	84,68 ≤ μ ≤ 93,82	79,32 ≤ μ ≤ 88,68	70,34 ≤ μ ≤ 81,66
	2	87	81	73												
	3	93	87	80												
	4	87	82	73												
Não Magnético	Ensaios	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
	1	10	14	22	10,75	16,00	24,00	8,25	8,67	12,67	2,87	2,94	3,56	6,18 ≤ μ ≤ 15,32	11,32 ≤ μ ≤ 20,68	18,34 ≤ μ ≤ 29,66
	2	13	19	27												
	3	7	13	20												
	4	13	18	27												

Tabela AIV.5- Coeficiente de variação para diferentes produtos – ensaios no nível padrão

					Média			Desvio padrão			Variância			Intervalo de confiança de 95 %		
4 mm	Ensaios	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
	1	13	7	31	14	7	32	0,33	0,00	4,92	0,58	0,00	2,22	12,58 ≤ μ ≤ 14,42	7,00 ≤ μ ≤ 7,00	28,22 ≤ μ ≤ 35,28
	2	14	7	30												
	3	14	7	31												
	4	13	7	35												
1,7 mm	Ensaios	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
	1	11	16	28	12	16	27	0,33	0,00	0,67	0,58	0,00	0,82	10,58 ≤ μ ≤ 12,42	16,00 ≤ μ ≤ 16,00	25,70 ≤ μ ≤ 28,30
	2	12	16	27												
	3	12	16	26												
	4	11	16	27												
0,5 mm	Ensaios	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br	Fe	Cu	Br
	1	21	39	14	17	31	17	9,00	33,00	3,00	3,00	5,74	1,73	11,73 ≤ μ ≤ 21,27	21,36 ≤ μ ≤ 39,64	13,74 ≤ μ ≤ 19,26
	2	15	27	18												
	3	15	27	17												
	4	15	29	17												

Anexo V – Efeito dos factores significativos do modelo linear

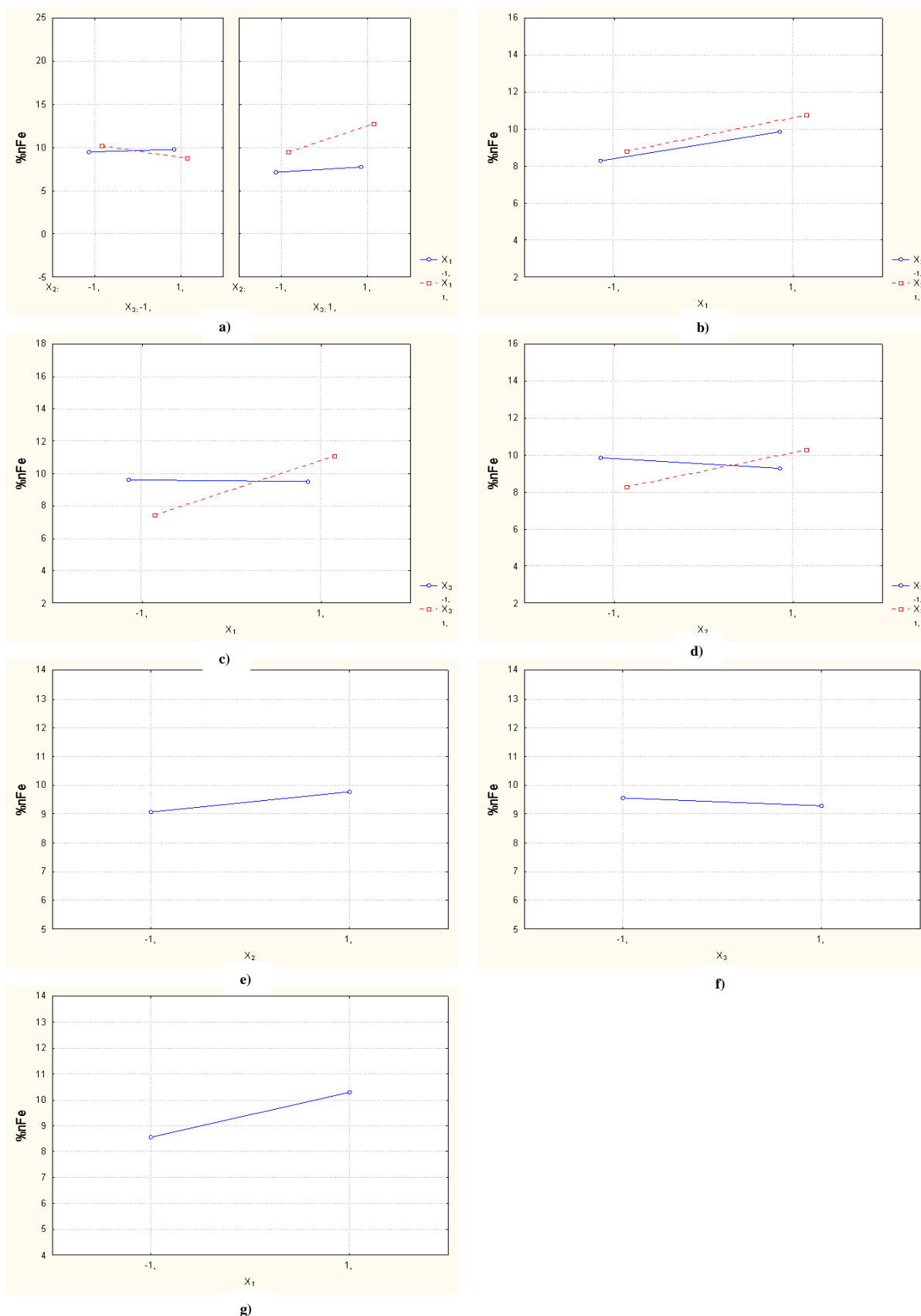


Figura V.1 - Efeitos dos factores significativos do modelo linear do Fe para produtos <4mm a) $X_1 X_2 X_3$; b) $X_1 X_2$; c) $X_1 X_3$; d) $X_2 X_3$; e) X_2 ; f) X_3 ; g) X_1

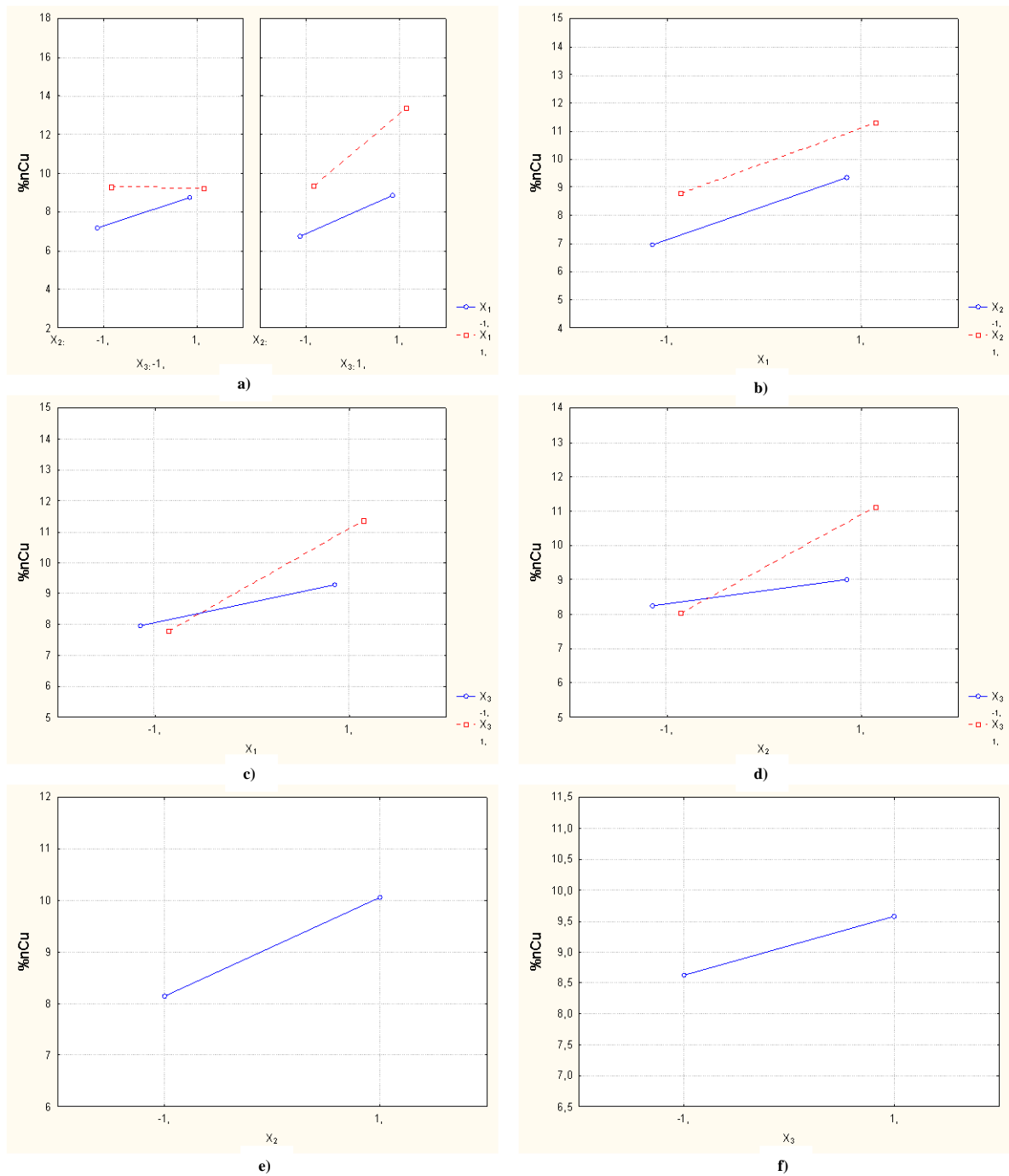


Figura V.2 - Efeitos dos factores significativos do modelo linear do Cu para produtos <4mm; a) $X_1 X_2 X_3$; b) $X_1 X_2$; c) $X_1 X_3$; d) $X_2 X_3$; e) X_2 ; f) X_3

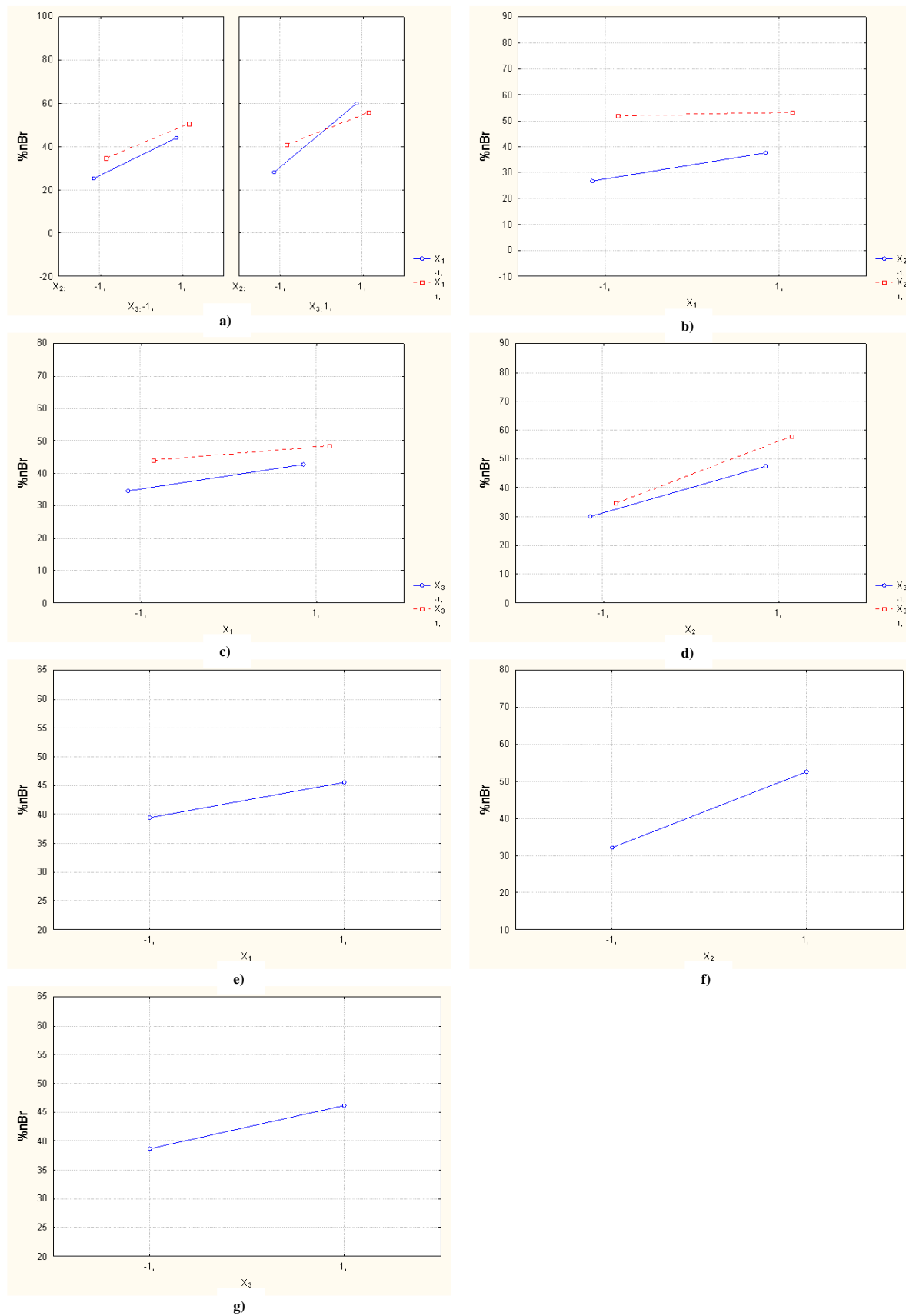


Figura V.3 - Efeitos dos factores significativos do modelo linear do Br para produtos <4mm a) $X_1X_2X_3$; b) X_1X_2 ; c) X_1X_3 ; d) X_2X_3 ; e) X_1 ; f) X_2 ; g) X_3

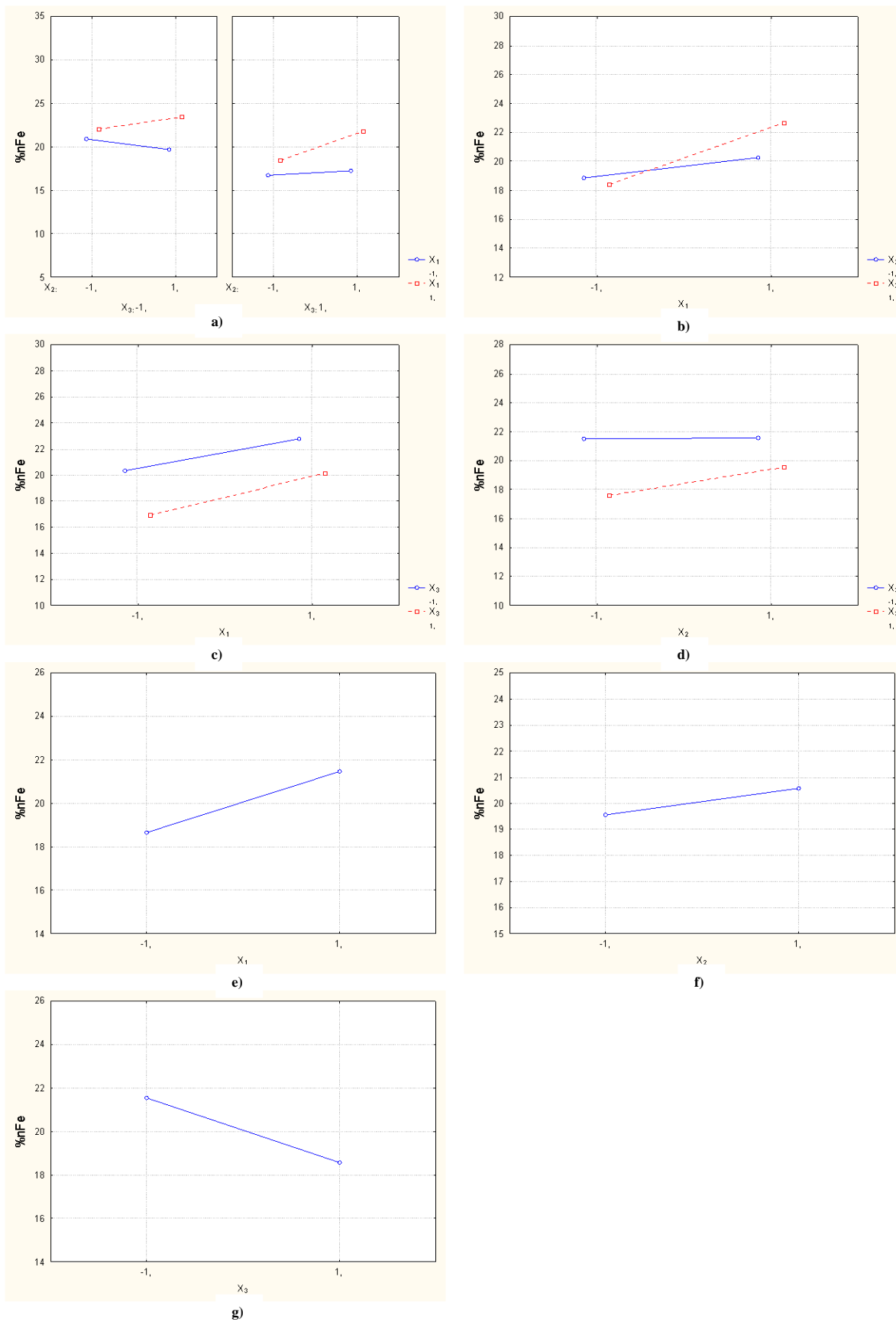


Figura V.4 - Efeitos dos factores significativos do modelo linear do Fe para produtos <1,7mm a) $X_1 X_2 X_3$; b) $X_1 X_2$; c) $X_1 X_3$; d) $X_2 X_3$; e) X_1 ; f) X_2 ; g) X_3

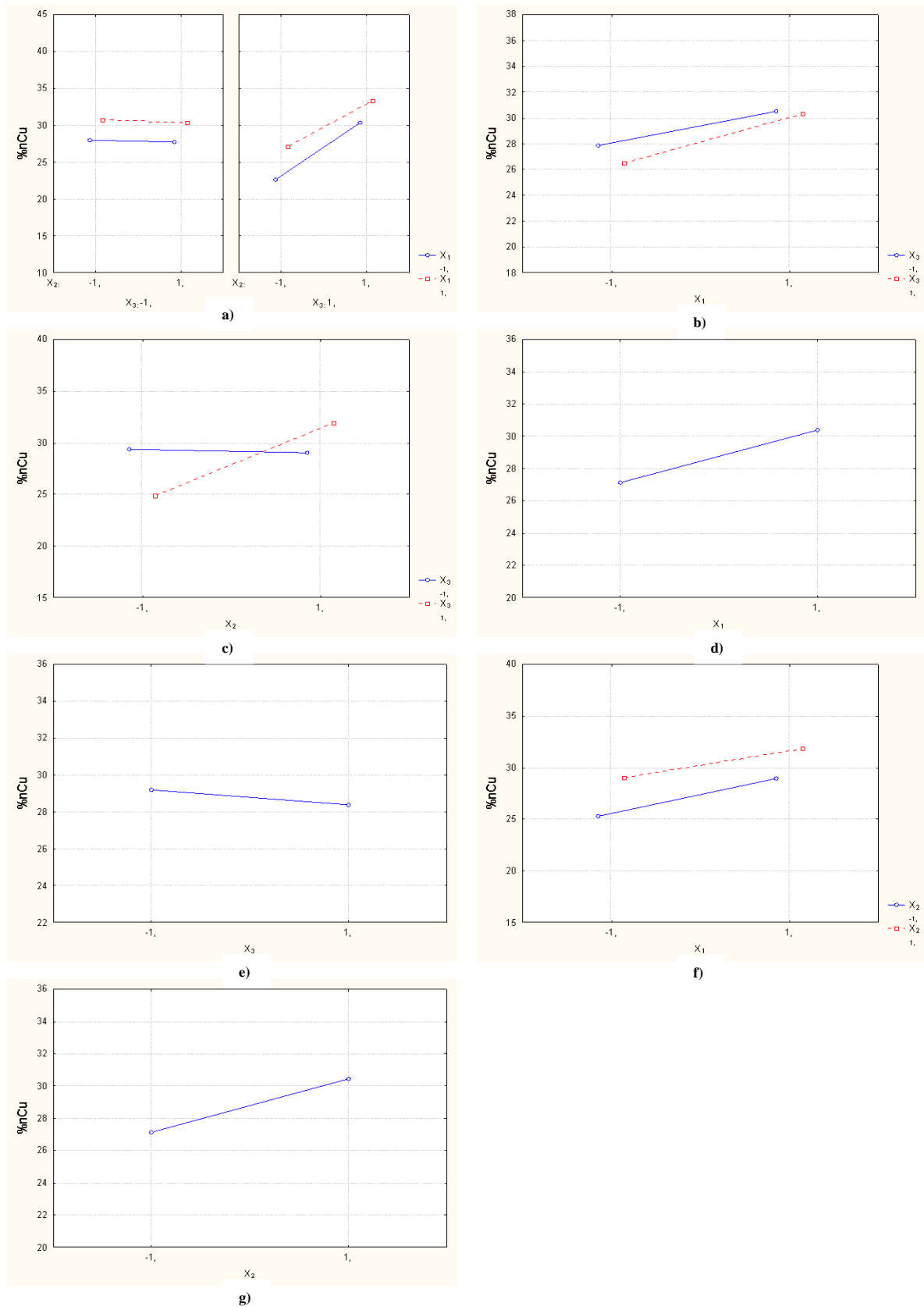


Figura V.5 - Efeitos dos factores significativos do modelo linear do Cu para produtos <1,7mm a) $X_1X_2X_3$; b) X_1X_3 ; c) X_2X_3 ; d) X_1 ; e) X_3 ; f) X_1X_2 ; g) X_2

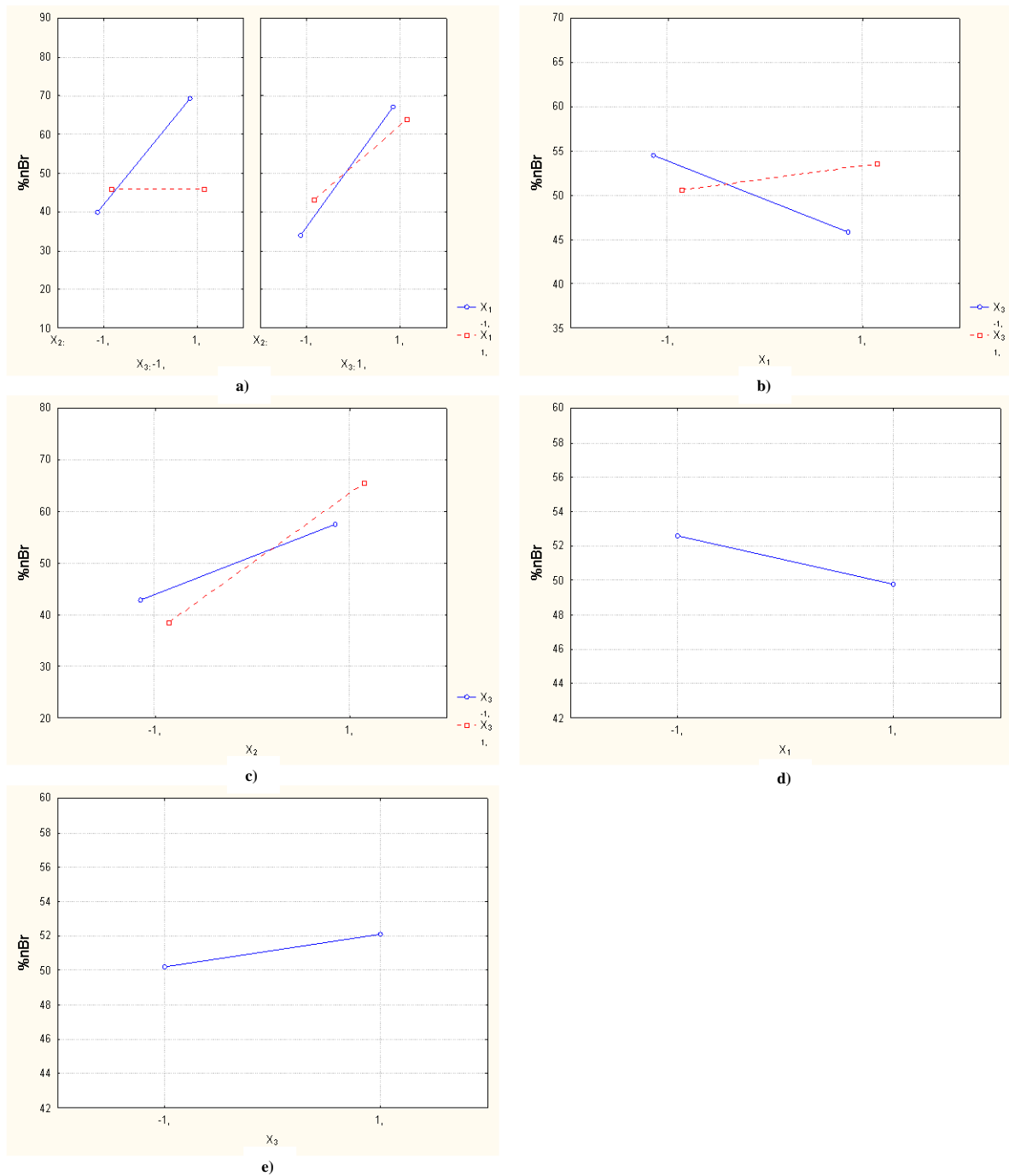


Figura V.6 - Efeitos dos factores significativos do modelo linear do Br para produtos <1,7mm a) $X_1X_2X_3$; b) X_1X_3 ; c) X_1X_3 ; d) X_1 ; e) X_3

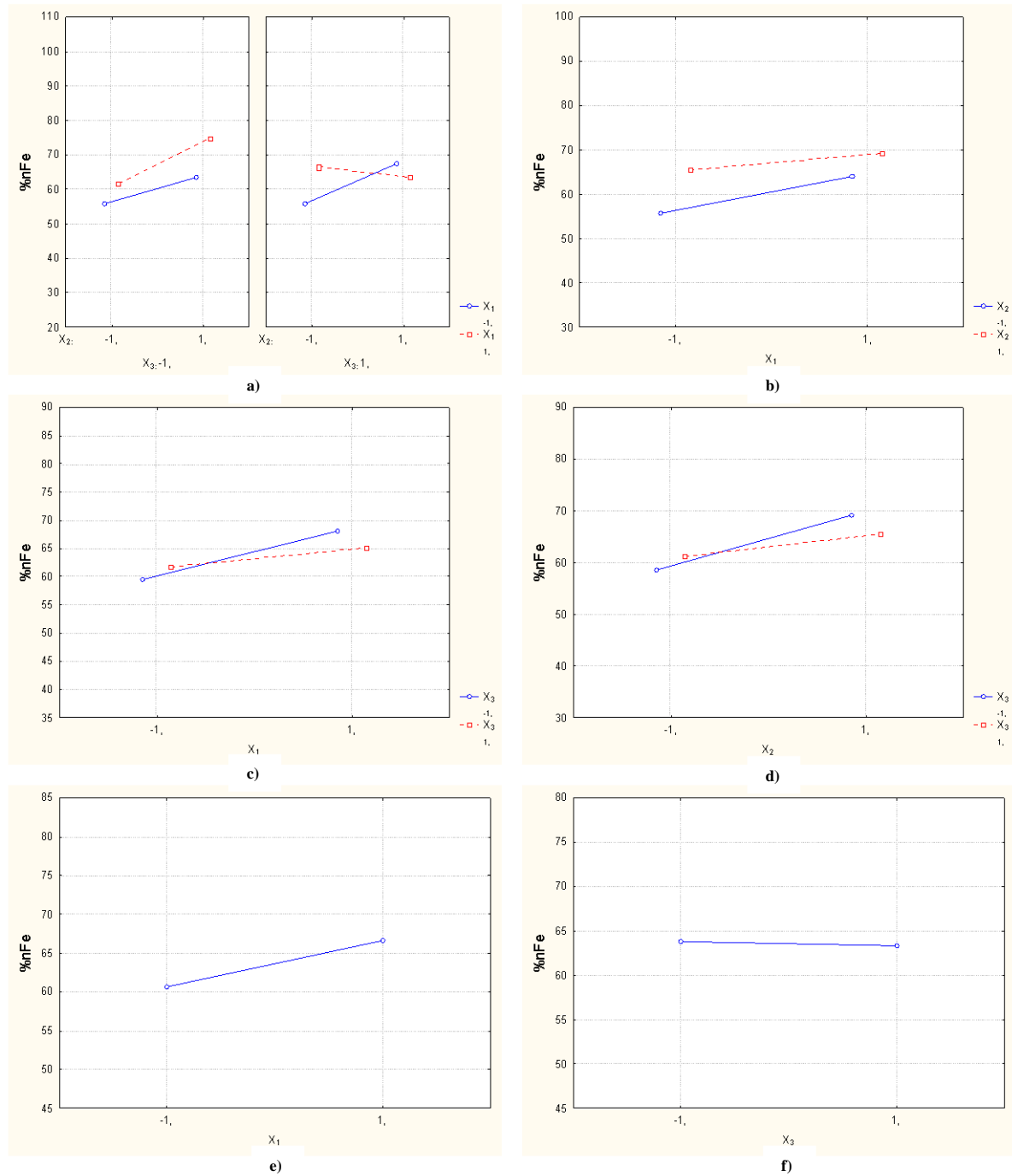


Figura V.7 - Efeitos dos factores significativos do modelo linear do Fe para produtos <0,5mm a) $X_1 X_2 X_3$; b) $X_1 X_2$; c) $X_1 X_3$; d) $X_2 X_3$; e) X_1 ; f) X_3

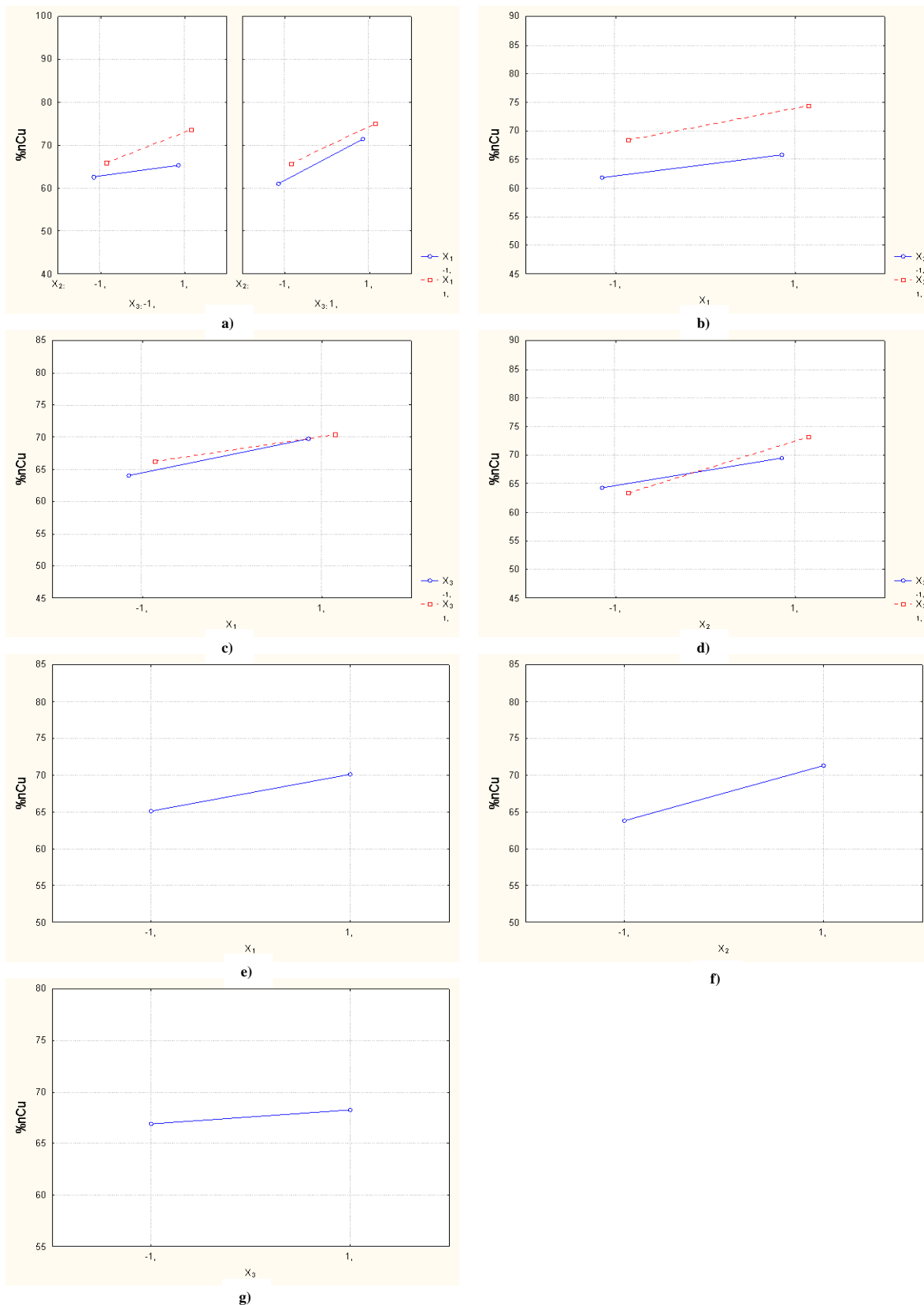


Figura V.8 - Efeitos dos factores significativos do modelo linear do Cu para produtos <0,5mm a) $X_1 X_2 X_3$; b) $X_1 X_2$; c) $X_1 X_3$; d) $X_2 X_3$; e) X_1 ; f) X_2 ; g) X_3

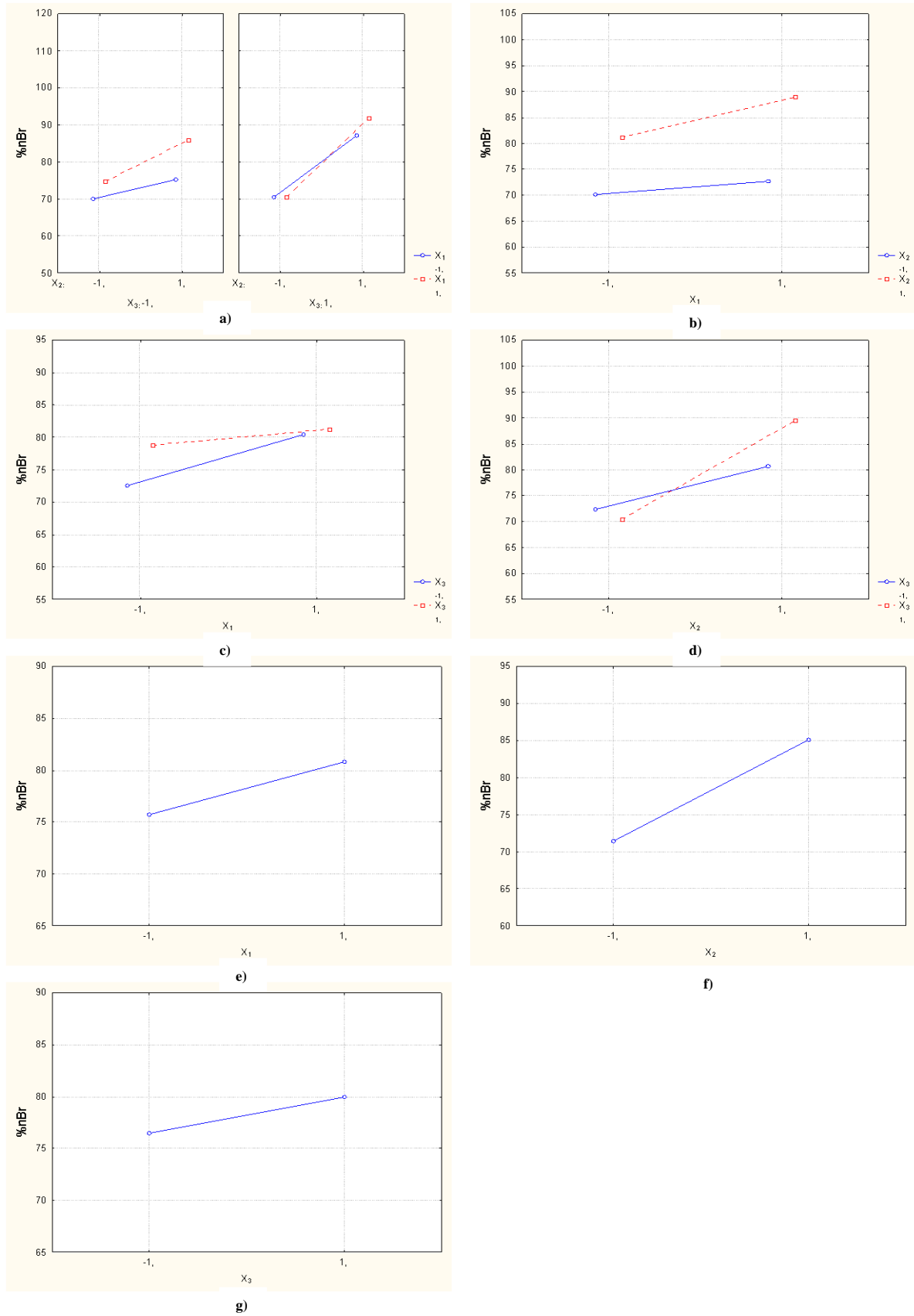


Figura V.9- Efeitos dos factores significativos do modelo linear do Br para produtos <0,5mm a) $X_1X_2X_3$; b) X_1X_2 ; c) X_1X_3 ; d) X_2X_3 ; e) X_1 ; f) X_2 ; g) X_3

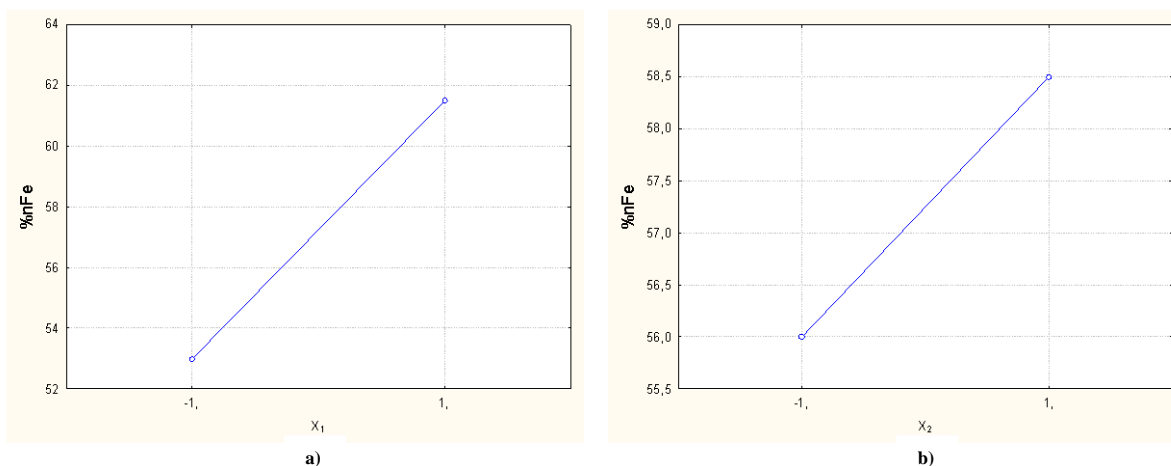


Figura V.10 - Efeitos dos factores significativos do modelo linear do Fe para produtos para separação magnética a) X_1 ; b) X_2

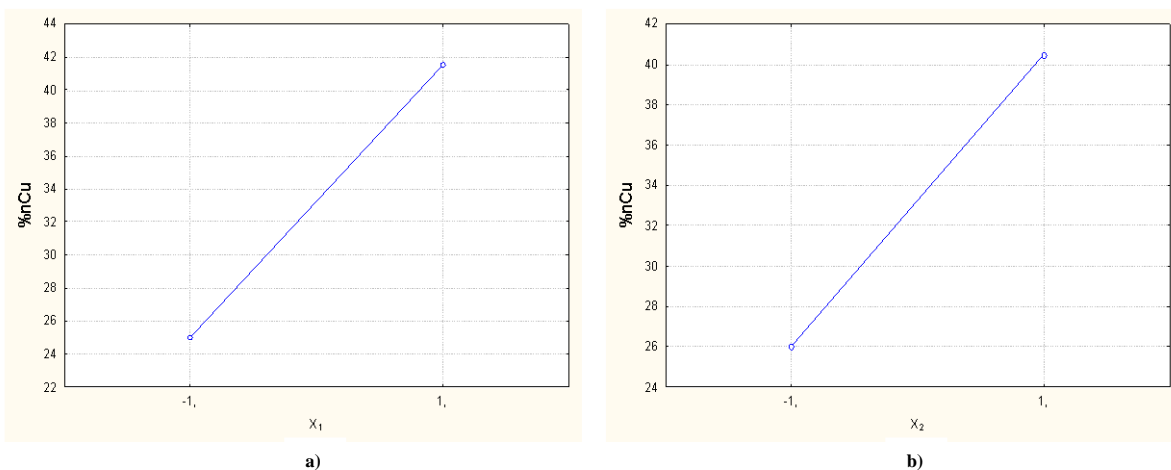


Figura V.11 - Efeitos dos factores significativos do modelo linear do Cu para produtos para separação magnética a) X_1 ; b) X_2

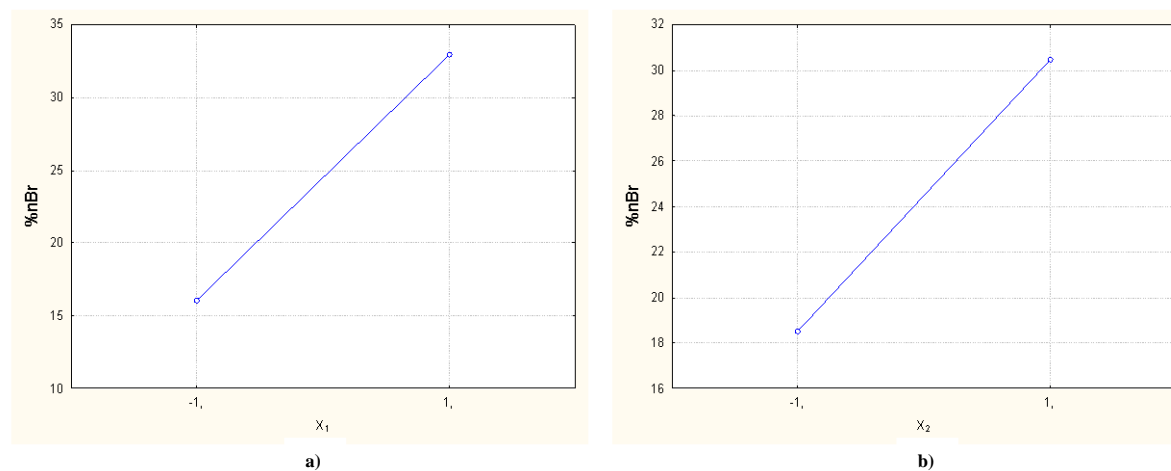


Figura V.12 - Efeitos dos factores significativos do modelo linear do Br para produtos para separação magnética a) X_1 ; b) X_2

Anexo VI – Caracterização por Difracção de Raios-X

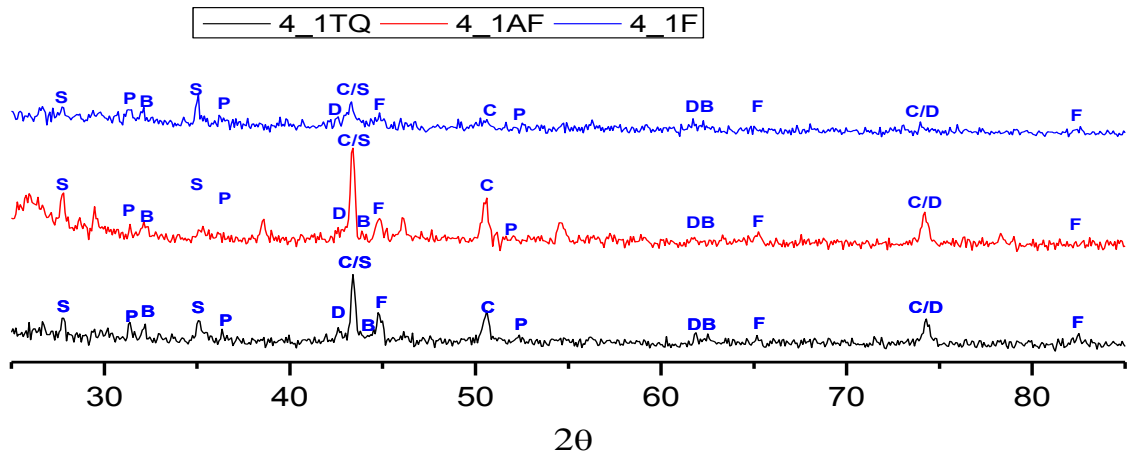


Figura AVI.1 - Espectro de DRX para as amostras de TQ, 4AF e 4F, para calibre < 4mm: B) Estanho (Sn); C) Cobre (Cu); D) Óxido de Cobre (CuO); P) Chumbo (Pb); S) Alumina (Al₂O₃); F) Ferro (Fe).

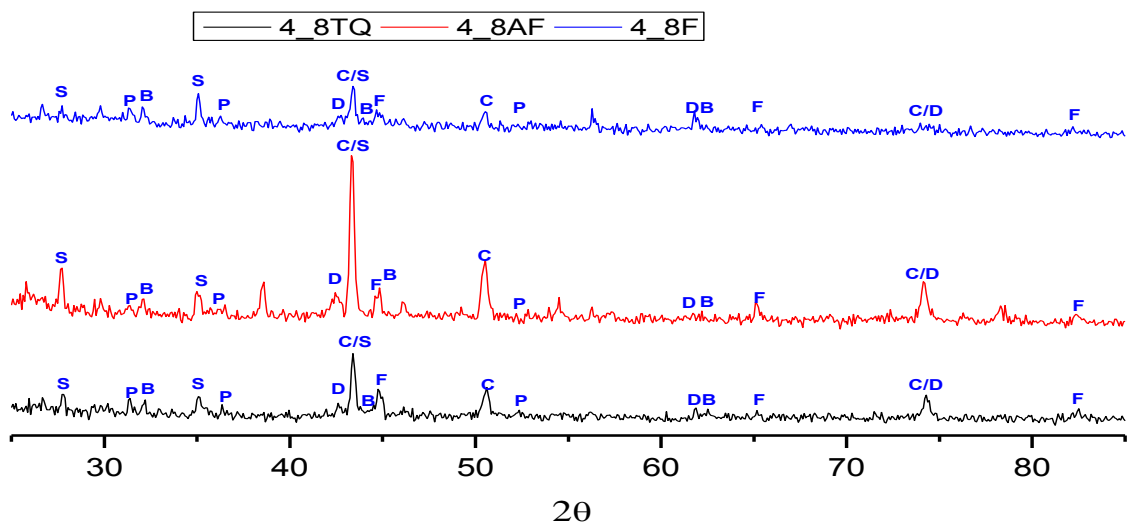


Figura AVI.2 - Espectro de DRX para as amostras de TQ, 8AF e 8F, para calibre < 4mm: B) Estanho (Sn); C) Cobre (Cu); D) Óxido de Cobre (CuO); P) Chumbo (Pb); S) Alumina (Al₂O₃); F) Ferro (Fe).

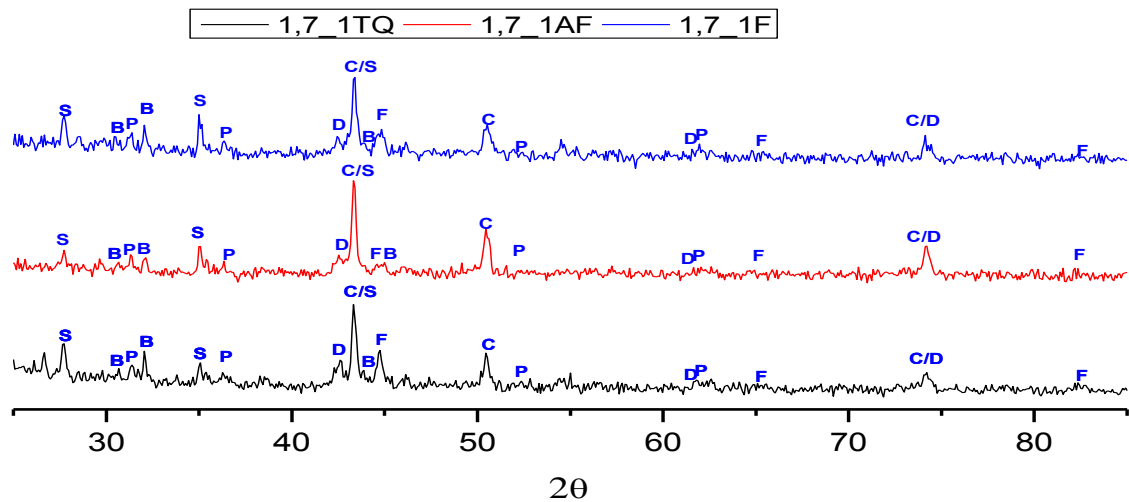


Figura AVI.3 - Espectro de DRX para as amostras de TQ, 1AF e 1F, para calibre < 1,7mm: B) Estanho (Sn); C) Cobre (Cu); D) Oxido de Cobre (CuO); P) Chumbo (Pb); S) Alumina (Al_2O_3); F) Ferro (Fe).

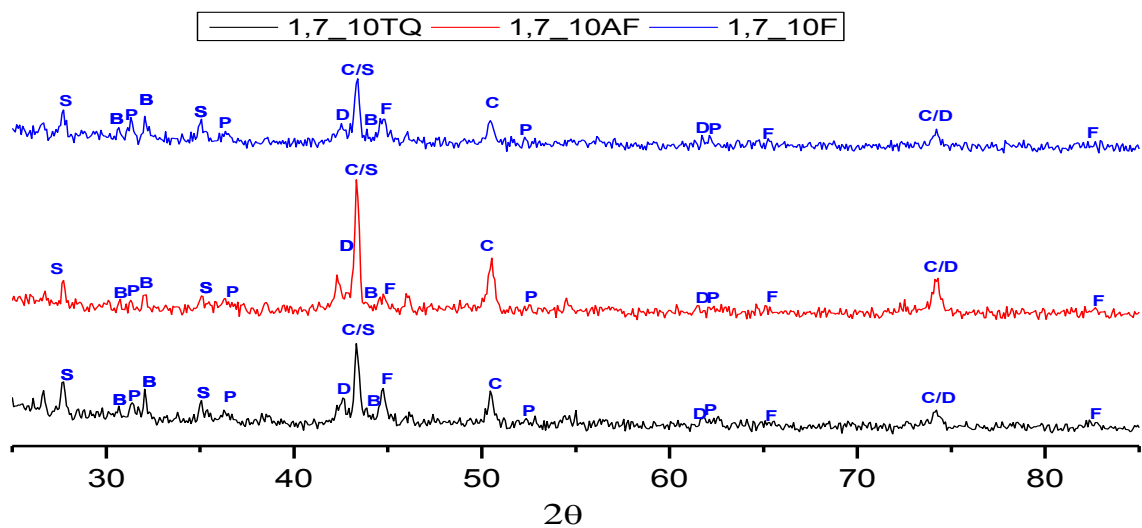


Figura AVI.4 - Espectro de DRX para as amostras de TQ, 10AF e 10F, para calibre < 1,7mm: B) Estanho (Sn); C) Cobre (Cu); D) Oxido de Cobre (CuO); P) Chumbo (Pb); S) Alumina (Al_2O_3); F) Ferro (Fe).

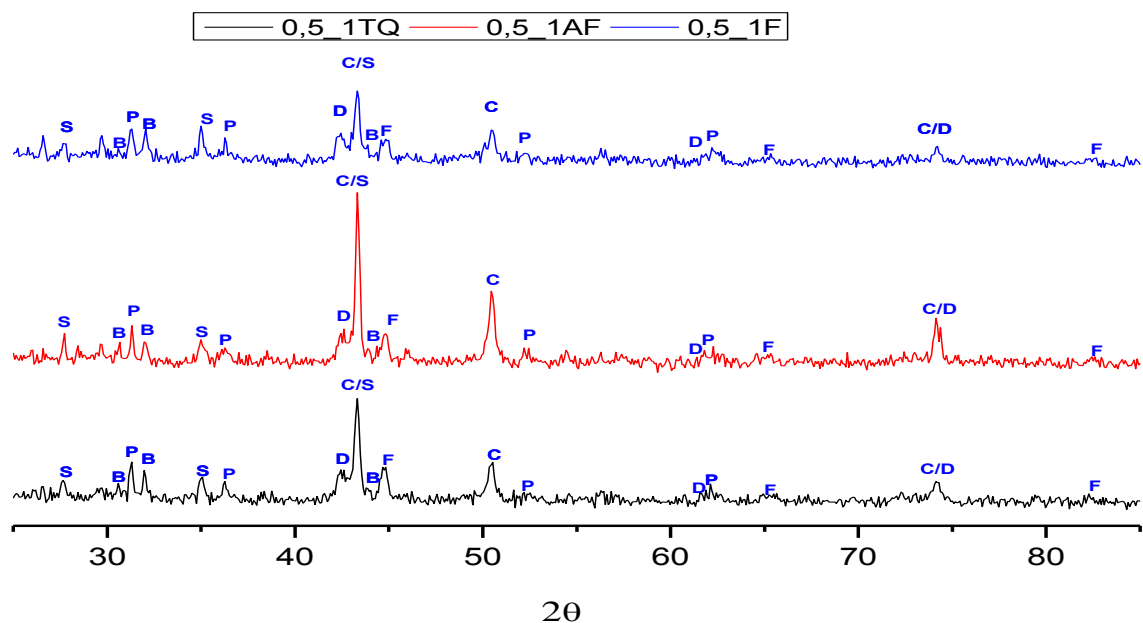


Figura AVI.5 - Espectro de DRX para as amostras de TQ, 1AF e 1F, para calibre < 0,5mm: B) Estanho (Sn); C) Cobre (Cu); D) Oxido de Cobre (CuO); P) Chumbo (Pb); S) Alumina (Al₂O₃); F) Ferro (Fe).

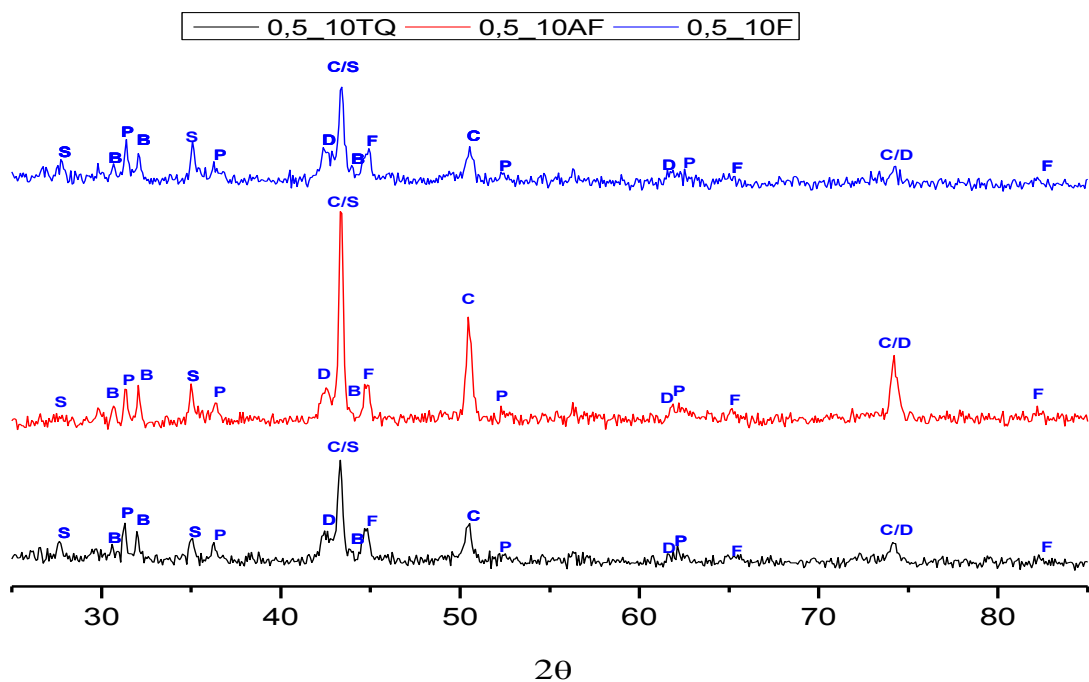


Figura AVI.6 - Espectro de DRX para as amostras de TQ, 10AF e 10F, para calibre < 0,5mm: B) Estanho (Sn); C) Cobre (Cu); D) Oxido de Cobre (CuO); P) Chumbo (Pb); S) Alumina (Al₂O₃); F) Ferro (Fe).

Anexo VII - Análise Química dos ensaios de Apuramento, Optimização e de Fusão

Tabela AVII.1 - Análises Químicas %de fusão para ensaios de apuramento (fase metálica).

	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)
1	Mg	0.02	Ca	0.6	Cu	66.	Sb	0.7
2	Al	0.3	Ti	0.08	Zn	2.	Ba	0.04
3	Si	1.	Cr	0.03	Zr	0.02	Pb	8.
4	P	0.4	Mn	0.8	Nb	0.09		
5	S	0.7	Fe	9.	Ag	0.1		
6	Cl	0.1	Ni	0.5	Sn	10.		

Tabela AVII.2 - Análises Químicas %de fusão para ensaios de apuramento (escória).

	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)
1	Mg	0.06	Ca	7.	Cu	21.	Sn	3.
2	Al	0.8	Ti	0.6	Zn	13.	Sb	0.4
3	Si	5.	Cr	0.06	Br	0.04	I	0.2
4	P	0.6	Mn	9.	Sr	0.1	Ba	1.
5	S	0.2	Fe	33.	Zr	0.1	Pb	4.
6	K	0.1	Ni	0.1	Nb	0.09		

Tabela AVII.3 - Análises Químicas %de fusão para ensaios de apuramento (produto volatilizado).

	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)
1	Al ₂ O ₃	0.3	SO ₃	0.1	Fe ₂ O ₃	0.3	ZnO	92.
2	SiO ₂	2.	CaO	0.7	NiO	0.04	SnO ₂	0.6
3	P ₂ O ₅	4.	MnO	0.05	CuO	0.6		

Tabela AVII.4 - Análises Químicas %de fusão para ensaios de optimização (fase metálica)..

	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)
1	O	7.	K	0.05	Ni	0.5	Ag	0.09
2	Mg	0.02	Ca	2.	Cu	58.	Sn	6.
3	Al	0.8	Ti	0.3	Zn	3.	Sb	0.6
4	Si	3.	Cr	0.07	Br	0.02	I	0.5
5	P	0.5	Mn	2.	Zr	0.03	Ba	0.4
6	S	0.7	Fe	9.	Nb	0.05	Pb	6.

Tabela AVII.5 - Análises Químicas %de fusão para ensaios de optimização (escória)

	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)
1	Mg	0.06	Ti	1.0	Cu	22.	Ag	0.06
2	Al	1.	Cr	0.1	Zn	16.	Sn	1.
3	Si	6.	Mn	6.	Br	0.1	Sb	1.
4	P	0.4	Fe	34.	Sr	0.1	I	0.8
5	S	0.3	Co	0.03	Zr	0.08	Ba	1.
6	Ca	5.	Ni	0.2	Nb	0.06	Pb	2.

Tabela AVII.6 - Análises Químicas %de fusão para ensaios de optimização (produto volatilizado).

	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)	Compound Name	Conc. (%)
1	MgO	0.2	P2O5	4.	Fe2O3	0.1	ZnO	94.
2	SiO2	0.6	CaO	0.6	CuO	0.5	SnO2	0.08